

# Limning af aluminium

- hvorfor opstår der områder uden vedhæftning ved design af winglets, og hvordan kan problemet afhjælpes



Projektet er udarbejdet af  
Allan Holm Nielsen  
Aalborg Universitet Esbjerg (AAUE)  
10. semesters civilingeniør i kemiteknik  
Periode 1. februar 2008 – 13. juni 2008



**Titel:** Limning af aluminium – hvorfor opstår der område uden vedhæftning ved design af winglets og hvordan kan problemet afhjælpes

**Projekt periode:** 1. februar 2008 – 13. juni 2008

**Sideantal:** 103

**Vejleder:** Birgit Kjærside Storm (AAUE)

**Forfatter:** Allan Holm Nielsen  
10. semester civil ingeniør student i kemi

**Front page:** Forsiden viser fremstillingen af en winglet [I1].

**Synopsis:**

Projektet er udarbejdet i samarbejde med Terma Aerostructures. Formålet med projektet er at undersøge om det er muligt at finde årsagen til, at der ikke forekommer en ensartet vedhæftning af epoxy limen på aluminium under konstruktion af winglets til golf stream fly.

Under udarbejdelsen af rapporten er det blevet valgt at fokusere på de tre komponenter (aluminiumplader, primer og epoxy lim), samt de tre proces variabler: opholdstid i rensekarrerne, tiden fra rensning af aluminium til påføringen af primer, samt den relative fugtighed i rummet før påføring af primer.

For at finde tilstedeværelsen af evt. variationer i de tre komponenter blev der foretaget Atomic Force Microscopy og Infrarød Spektrometri analyse af komponenterne. Analyserne kunne ikke dokumentere nogen uregelmæssigheder i de tre komponenter.

For at undersøge evt. vekselvirkninger mellem de tre faktorer blev der opstillet to statistiske forsøgsplaner med fuldstændig faktorforsøg. Forsøgene viste ingen sammenhæng mellem de tre komponenter og de tre faktorer, som ikke relateres til vedhæftningsproblemet. Undersøgelse viste dog en sammenhæng mellem den relative fugtighed og peel styrken af limningen.

**Title:** Limning af aluminium – hvorfor opstår område uden vedhæftning ved design af winglets og hvordan kan problemet afhjælpes

**Project period:** 1. February 2008 – 13. June 2008

**Pages:** 103

**Supervisor:** Birgit Kjærside Storm (AAUE)

**Writing by:** Allan Holm Nielsen  
10<sup>th</sup> Semester Chemical Engineering student

**Front page:** The front page shows a winglet under construction [I1].

**Abstract:**

This report is produced in cooperation with Terma Aero structures. The purpose is determining the reason why there are areas with out adherence in Terma's production of winglets for golf steam business jets.

The focus of this report will be on the three components (epoxy resin, primer and aluminium plates), and the three production steps: retention time in the cleaning process of aluminium, time between cleaning and application of the primer as well as the influence of the humidity in the room, where the primer is added

The analysis of the three components was done by Atomic Force Microscopy and Infrared Spectrometry. The result of the analysis could not determine anomaly in the componets that could explain the adhesive problem.

To determine any interactions between the three factors, where there made two statistic experiment plans with full factor experiment

The experiment did not determine any correlation between the three factors and the adherence problem. The result did however determine a correlation between the peel strength and the humidity, higher humidity did result in higher peel strength.

## Forord

Formålet med følgende rapport er at dokumentere mit arbejde i forbindelse med udarbejdelsen af mit afgangsprøve i forbindelse med uddannelsen til civilingeniør i kemi, retning polymer Teknologi, ved Aalborg Universitet Esbjerg (AAUE) sommeren 2008.

Projektet er udarbejdet i forbindelse med Terma's underafdeling Terma Aero Structures i Grenå, herefter kaldet Terma.

Rapporten er inddelt i følgende hoveddele

- Problemanalyse
- Praktisk arbejde
- Appendiks

Henvisning til litteraturlisten er angivet med [bogstav tal], hvor bogstav B står for bøger, I for internet sider, A for artikler og P for power point dias.

Figurer, tabeller og ligning X betegnes Figur X, Tabel X og Ligning X, hvor intet andet er angivet, er figurer og tabeller eget materiale.

I forbindelse med udarbejdelsen af rapporten vil jeg gerne takke Carsten Rasmussen ved Terma for vejledning og hjælp til at fremskaffede dvs. produktions informationer fra Terma's interne standarder.

Esbjerg d. 13. juni 2008.

---

Allan Holm Nielsen



1	Indledning .....	1
2	Problemanalyse .....	4
2.1	Aluminium .....	4
2.1.1	Aluminiumligevægt med vand og kuldioxid .....	4
2.1.2	Aluminiumlegering .....	5
2.2	Overfladebehandling behandling af aluminium .....	5
2.3	Primer .....	6
2.4	Epoxy lim .....	7
2.4.1	Terma's arbejdsprocedurer for Epoxy lim .....	9
2.5	Bestemmelse af Hansens Opløseligheds parametre .....	10
2.5.1	Bestemmelse af HSP .....	10
2.6	Analyse af Vedhæftningsproblemet .....	19
3	Problemformulering .....	21
4	Projektafgrænsning .....	22
5	Forsøgsplan til overfladespænding .....	23
5.1	Forsøgsoptilling .....	23
5.1.1	Variable parametre .....	23
5.1.2	Forsøgsplan .....	24
5.1.3	Fremstillingsmetode .....	25
5.2	Overfladespænding .....	26
5.2.1	Forsøgsudførelse .....	26
5.2.2	Statistiske beregninger af overfladespændingen .....	27
6	Statistisk beregning af peelstyrken .....	30
6.1	Termisk analyse af primer og epoxylim .....	30
6.1.1	Primer .....	30
6.1.2	Epoxylim .....	31
6.2	IR analyse .....	32
6.2.1	Primer .....	32
6.2.2	Epoxy lim .....	34
6.3	Statistiske beregninger af peelstyrken .....	36
6.3.1	Flersidet varians analyse .....	36
7	Atomic Force Microscopy .....	44
7.1	Udvælgelse af emner til analyse .....	44
7.2	Resultater .....	45
8	IR analyse af vedhæftningsproblemet .....	46
9	Ny forsøgsplan .....	48
9.1	Forsøgsplan .....	49
9.2	Statistiske beregninger af peelstyrken .....	50
9.3	Vedhæftningsproblem kontra Kar A7 .....	57
10	Diskussion .....	59
11	Konklusion .....	61
12	Perspektivering .....	62
13	Kildeliste .....	63
14	Appendiks .....	65





# 1 Indledning

Underafdelingen af Terma, Terma Aerostructurs, har specialiseret sig i at producere dele til civil- og militærfly samt helikoptere. Delene produceres i materialer som kompositter og sandwichkonstruktioner, fordi disse materialer har et højt styrkevægtforhold, hvilket er afgørende inden for produktion af fly og helikoptere.

I forbindelse med deres produktion af winglets, se Figur 1 til golf stream, bliver der samtidig produceret nogle testemner, der bliver brugt til kontrol for undersøgelser af om wingleten overholder kundens krav.



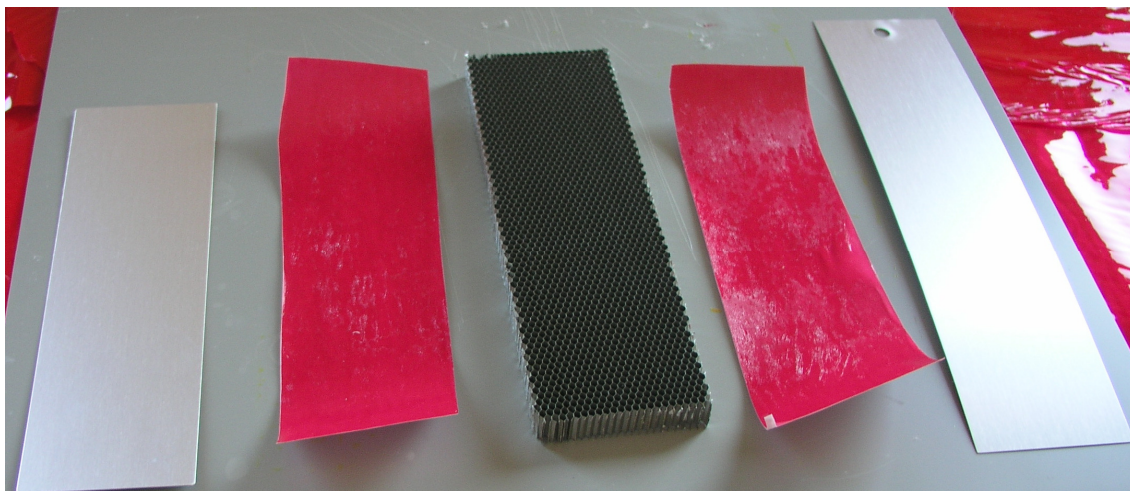
**Figur 1. Billede af en winglet på et golf fly [11].**

Terma ønsker en nærmere undersøgelse af, hvorfor der ikke er en ensartet vedhæftning i alle deres sandwichkonstruktioner, idet vedhæftningen varierer fra emne til emne, se Figur 2



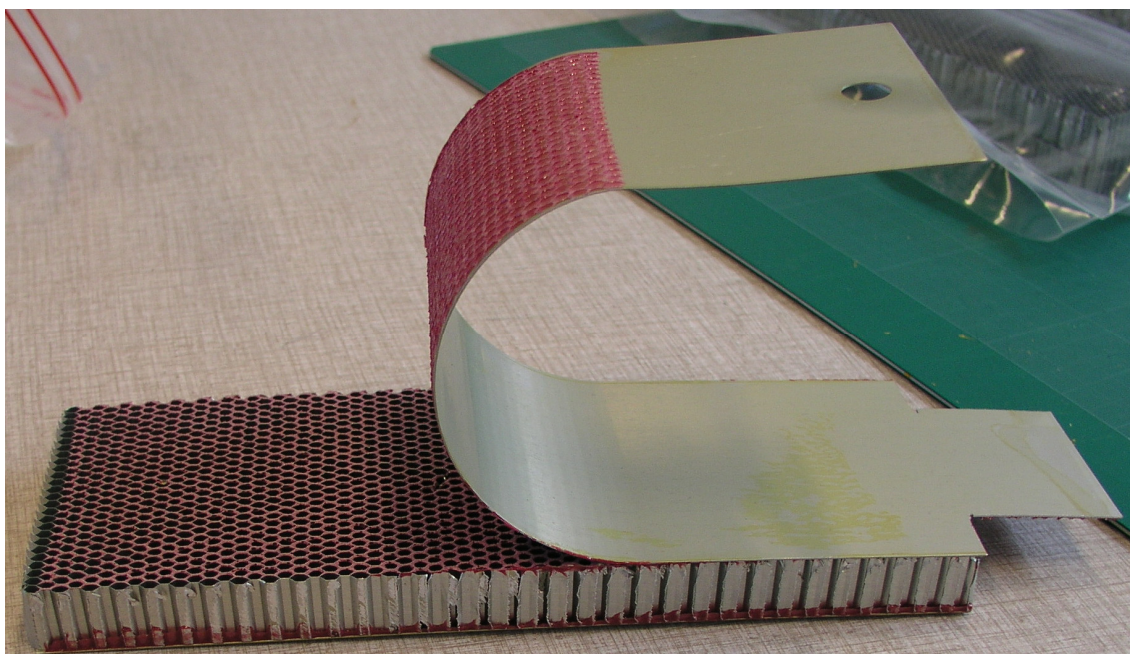
**Figur 2. Billede af vedhæftningsproblemet.**

Sandwichkonstruktionernes dele består af to aluminiumplader og en core, der bliver primet og limet sammen med en epoxy lim, se Figur 3



**Figur 3. Materialer brugt til at samle sandwich konstruktionen. Fra venstre mod højre: Top plade, epoxylim(tape), core, epoxylim(tape) og bundplade. Aluminiumpladerne på billedet er ikke påført primer.**

Delene sammensættes ved at påføre aluminiumpladerne primer. Efter ophærdning af primeren sammensættes de primerede aluminiumplader og core med en epoxy lim, se Figur 4



**Figur 4. Billede af den færdige sandwich konstruktion. Sandwich konstruktionen på billedet er trukket via en peel test.**

Formålet med prøverne er at kontrollere om de enkelte winglets overholder de styrkekrav, som kunden sætter på 880 N ved peel test. Selvom der ikke er en ensartet vedhæftning i sandwichkonstruktioner, overholder de stadig producentens minimums-

krav, fordi den epoxylim der bruges har større styrke pr kvadratmeter end kunden forlanger.

Tidligere undersøgelse ved Terma har fokuseret på om medarbejderne overholdt de interne standardprocedurer som Terma har fastsat, eller om der blev taget for let på disse. Resultatet af undersøgelsen var, at medarbejderne overholdt arbejdsstandarderne, og problemet kunne således ikke henvises til, at standarderne ikke blev fulgt ordentligt. Andre undersøgelser har fokuseret på temperaturen og koncentrationen i de kar, der benyttes til rensning af aluminium. Igen var resultatet, at der ikke kunne findes en sammenhæng mellem undersøgelsen og problemet vedrørende vedhæftningen.

Undersøgelse af vedhæftningsproblemet viste, at vedhæftningen altid slipper mellem primer og aluminiumpladen. Terma har ikke kunne fastlægge et mønster i placeringen af områder uden vedhæftning, idet områdets størrelse og placering varierer fra emne til emne.

Terma ønsker derfor en nærmere undersøgelse af, om nogle af deres arbejdsproces skal ændres for at opnå en ensartet vedhæftning. Den problemstilling kan initierende formuleres:

*Hvilken betydning har proces parametre for overfladeafrensning af aluminium og påføring af primer?*

Med procesparametre menes opholdstiden i de enkelte kar, tiden mellem rensning af aluminiumpladerne og påføring af primer, samt den relative fugtighed i rummet hvor primeren pålægges.

## 2 Problemanalyse

Følgende kapitel beskriver, hvordan Terma overfladebehandler aluminium, påfører primer og efterfølgende limer sandwichkonstruktionerne. Formålet med kapitlet er at afklare, hvordan processen udføres. Afsnittet giver samtidig generel information omkring aluminium, primer og epoxy lim.

### 2.1 Aluminium

Aluminium er kendt som grundstof nr. 13 og danner kubisk fladestruktur i hele dets temperaturinterval, hvor det er i fast fase. Grundstoffet er ikke magnetisk ved alle temperaturer, og har en termisk ledeevne svarende til 60 % af kobbers. Sammenholdes aluminiums ledeevne og vægtfylde med kobbers, opnår aluminium et bedre vægtledeforhold. Aluminium udvindes i dag ved elektrolyse af aluminiumoxyd, hvor det smeltes i kryolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) ved ca. 1000 °C. Aluminium betegnes som et uædelt metal, da det passiviseres af et lag aluminiumoxyd  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aluminiumoxydlaget er under normale omstændigheder stabilt i tør luft og i væsker med pH 5-8. Aluminiums korrosionsbestandighed afhænger af dets renhed, jo renere des større korrosionsresistens [B1].

En egenskab ved aluminium er, at det har en god ledeevne for varme og elektricitet. Aluminium er ligeledes kendetegnet ved at have en høj deformationsevne, hvorved aluminium kan rekrySTALLISERE på 5 min ved 75 °C. Grundet ren aluminiums lave styrke benyttes ren aluminium sjældent, hvor der kræves en høj styrke [B1].

#### 2.1.1 Aluminiumligevægt med vand og kuldioxid

Når rent aluminium reagerer med ilt fra atmosfæren dannes der et lag aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dannelsen af aluminiumoxid medfører, at overfladespændingen falder, hvorved det er svært at opnå en befugtning af overfladen. For teori omkring overfladespænding se Appendiks – A – Overfladespænding [B1].

Udover faldende overfladespænding giver aluminiumoxid også anledning til andre problemer. Et problem er, at aluminiumoxid danner ligevægt med aluminiumoxyhydroxide ( $\text{AlOOH}$ ) og aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Stofferne medvirker til svækkelse af limningen, grundet at interaktionsfasen mellem rent aluminium og limningen udvider sig, da aluminiumoxyhydroxide ( $\text{AlOOH}$ ) og aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) har et større volumen end aluminiumoxid. Ved forøgelse af volumen opstår der større spændinger i limningen, da aluminiumoxid ikke har en særlig stor styrke, hvorved der opstår sprækker og revner.

Hastigheden hvormed aluminiumoxid omdannes til aluminiumoxyhydroxide ( $\text{AlOOH}$ ) og aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) afhænger af overfladen, samt overfladebehandling, tilstedeværelse af hydrataion/korrosion inhibitor i primeren/overfladen, temperatur og den relative fugtighed.

## 2.1.2 Aluminiumlegering

De aluminiumplader Terma benytter er belagt med en legering, der skal overholde specifikke krav. Kravene samt tolerancer fremgår af Tabel 1.

Tabel 1. Sammensætningen samt krav af aluminiumlegeringen til aluminiumpladerne.

Grundstof Enhed	Si [%]	Fe [%]	Cu [%]	Mn [%]	Mg [%]	Cr [%]	Zn [%]	Ti [%]	V [%]	Zr [%]	Andre [%]
Aktuel	0,08	0,2	4,5	0,65	1,4	0,01	0,14	0,01	0,01	0,00	0,03
Minimum	0,00	0,00	3,8	0,3	1,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
Maksimum	0,05	0,50	4,9	0,9	1,8	0,10	0,25	0,15	0,05	0,05	0,15

Ved at benytte en aluminiumlegering er det muligt at opnå en styrke op til 550 MPa. I modsætning til f.eks. stål kan aluminium ikke danne brugbare legeringer med et højt indhold af legeringsstoffer. For det meste er indholdet af legeringsstoffer i aluminium sjældent over 15 %. Legeringer til aluminium opdeles i to hovedgrupper: Valselegeringer og støbelegeringer [B1].

### Valselegeringer

Valselegeringer er beregnet til formgivning i varm tilstand ved varmpresning, valsning samt ved ekstrudering. Mange af valselegeringerne kan også formes i kold tilstand [B1].

Den legering Terma benytter til deres aluminiumplader er en kobber-silicium-mangan legering. Ved modningshærdning kan der opnås en trækstyrke op til 500 MPa. Denne type legering har ikke en høj korrosionsbestandighed [B1].

## 2.2 Overfladebehandling behandling af aluminium

Overfladebehandlingen af aluminium har til formål at rense og hæve overfladespændingen af aluminium. Årsagen til at det er nødvendigt at hæve overfladespændingen af aluminium er, at rent aluminium reagerer med vand, hvorved der dannes aluminiumhydroxid. Herefter indstilles der en ligevægt mellem aluminiumoxid og aluminiumhydroxid. Aluminiumoxid og aluminiumhydroxid reagerer herefter med evt. tilstedeværende kuldioxid, hvorved der dannes aluminiumkarbonat.

Fælles for alle tre aluminiumforbindelser er, at de har overfladespændinger, der er lavere end aluminiums, hvilket vanskeliggør en limning, da befugtning af overfladen er problematisk.

Selve rensningsprocessen af aluminium foregår ved at delene dyppes i forskellige kar, der indeholder forskellige kemikalier.

**A1:** Badets formål er at affedte aluminium. Dette gøres ved at nedsænke aluminium i Trichlorethylen i 5-10 min + afdampning. Processen foregår ved 86-93 °C, som er trichlorethylens kogepunkt.

**A2:** Formålet med dette bad er igen, at affedte aluminium. Dette gøres ved at nedsænke aluminium i produktet Turco 3878 LF NC i 8-20 min ved 54-60 °C med luftomrøring.

**A3/A4:** I dette bad foregår der en skylning i almindeligt vandværksvand ved rumtemperatur i 2-3 min.

**A7:** Her foregår en FPL ætsning af aluminium i 10-15 min ved 60-71 °C med luftomrøring. Badet indeholder følgende kemiske stoffer i de angivne koncentrationer: 25-25 g/l Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 180-310 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, maks 400 ppm Cu min. 1,5 g/l Al.

**A8:** I dette bad foregår der en skylning af aluminiumemnerne i D-I vand ved rumtemperatur med luftomrøring.

**A9:** Her foregår igen en skylning af aluminium med demineraliseret vand i 2-5 min.

**A27:** I dette bad foregår en tørring af aluminium med varmt luft (60-65 °C) i 10-20 min.

General information omkring overfladebehandling kan findes i Appendiks – B General overfladebehandling.

Efter Terma's standarder må overfladebehandlede aluminiumemner ligge i op til otte timer inden de bliver påført primet.

## **2.3 Primer**

Der kan være forskellige årsager til at benytte påfører en primer. En primer kan virke som en koblingsagent, der kan sammenføje to ikke direkte forenelige overflader. Primeren kan ligeledes indeholde inhibitorer, så den opnår beskyttende egenskaber mod fx omdannelsen af aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) til aluminiumoxyhydroxide (ALOOH) og aluminiumhydroxid (AlOH<sub>3</sub>) [B2]. Rent styrkemæssig kan det være en fordel at benytte primer, hvis primer og epoxylim kan danne kemiske interaktioner.

Indholdet af den primer Terma benytter er beskrevet i Tabel 2. Primeren har en maksimal levetid på 720 timer ved stuetemperatur.

**Tabel 2. Indholdsstoffer af primer 9034, som benyttes af Terma til priming af aluminium.**

<b>Indhold</b>	<b>% (w/w)</b>
2-Butanon	58,2
Tetrahydrofuran	17,9
Diacetonealkohol	13,4
Strontiumchromat	2,0
Epoxy/phenolharpiks	1-5
Phenolepoxyharpiks	1-5
Fenolharpiks	0,5,1,5

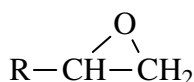


Pålægning af primer foregår via en sprøjtepistol af mærket Devilbiss model Compact ComG510B-16. Sprøjtepistolen er en overkop sprøjtepistol, og der benyttes et tryk på ca. 2 bar. Under pålægning af primer stiller Terma krav om, at sprøjteboksen skal have en temperatur på 16-25 °C, samt en fugtighed på 15-80 %. Når Terma påfører primer aluminiumpladerne sker det af to gange, andet lag påføres efter 10 min. Når aluminiumplader er påført andet lag primer bliver de opbevaret i 30 min i sprøjtekabinen inden de hærdes i ovnen ved 120 °C i 60 min.

Når emnerne er påført primer må de opbevares i op til et år så længe de er pakket. Limning af emnerne foregår med en epoxy lim.

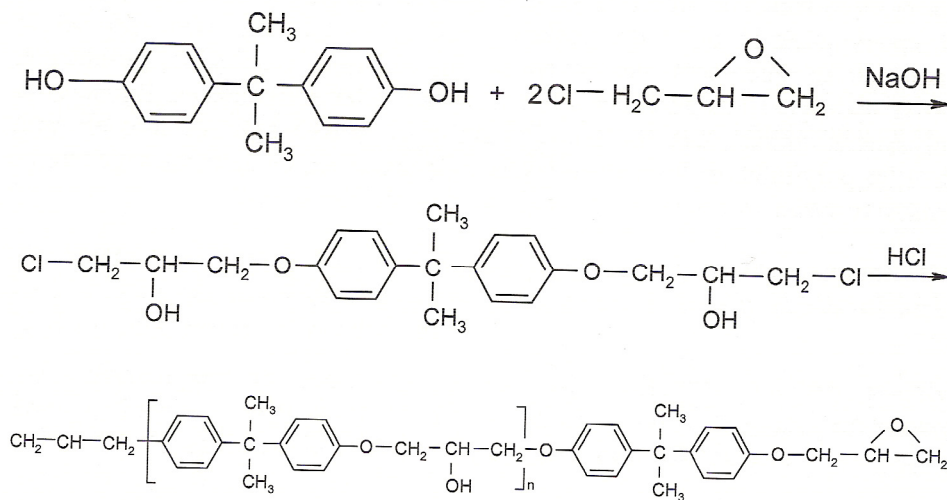
## 2.4 Epoxy lim

Epoxy's kædestruktur er illustreret i Figur 5.



Figur 5. Epoxy struktur.

Normalt fremstilles epoxy lime ud fra bis-phenol A, idet bis-phenol A indeholder to funktionelle grupper: en epoxy gruppe og en klorid gruppe.



Figur 6. Kemisk fremstilling af epoxy DGEBA ud fra bis-phenol A [A1].

Ved hjælp af addition polymerisation er det muligt at tilføje alifatiske grupper til epoxy sidekæden. Herved ændres densiteten af funktionelle grupper i epoxy limen, hvorved arbejdstiden ændres.

Epoxylime blev introduceret i 1946, og er i dag en af de mest alsidige og mest anvendte af strukturelle lime på markedet. Grunden hertil er, at epoxylime har god styrke og god

vedhæftning, samt at epoxy let kan modificeres, så det kan tilpasses det ønskede behov. Metoder til at modificere epoxy er:

- Addition af uorganiske fyldstof og komponenter
- Udvælgelse af passede epoxy eller kombination af flere typer
- Ændring af epoxy gennem koblingsagenter samt fremstillingsreaktion

Idet der findes mange forskellige modifikationer af epoxy, er det ikke korrekt at tale om epoxy som et produkt [B2].

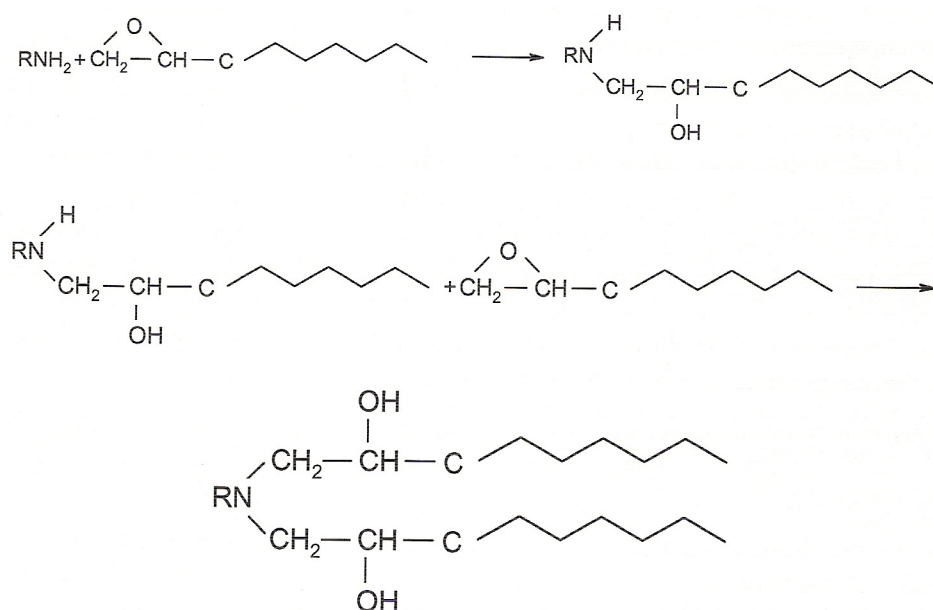
En anden fordel ved epoxy er, at epoxy har en meget lav overfladespænding, hvilket gør epoxy ideel til at befugte overflade med lav overfladespænding såsom aluminium [A1].

En limning med epoxy er kendetegnet ved, at den har høj forskydningsspænding, samt høj modstand mod krymp og lav peelstyrke. Epoxylimning har den fordel, at limningen er modstandsdygtig overfor fugtighed, olie og mange solventer, fordi epoxy ikke er forenelig med disse [A1]. For information omkring teorien bag Hansen Solubility Parameters (HSP) se Appendiks - C – Hansens Solubility Parameters.

En anden egenskab ved epoxy lime er, at de normalt har en høj styrke pga. et højt indhold af aromatiske grupper, hvorved fleksibiliteten mindskes. Det betyder, at en epoxylimning af aluminium oftest vil være stærkere end selve aluminiumet [A1]. Terma har dog valgt at benytte en fleksibel epoxylim med et højt indhold af alifatiske grupper, da de ønsker fleksibilitet frem for styrke.

Åbnetiden, hvormed der kan arbejdes inden hærkning, afhænger af temperatur og den kemiske opbygning af epoxylimen. Ved et tokomponentsystem afhænger åbnetiden af, hvor hurtig de to aktiveringsstoffer reagerer med hinanden. Aktiveringsstofferne er igen afhængige af temperaturen. En forhøjelse af temperaturen vil mindske arbejdstiden, hvor en mindskning af temperaturen vil give længere arbejdstid. Fælles for alle epoxylime er, at de under hærkning danner cross linking uanset om der er tale om et tokomponent- eller et etkomponentsystem. En metode til hærkning af epoxy, er at lade epoxy reagere med en amino gruppe [A1], se Figur 7.





Figur 7. Hærdning af epoxy ved reaktion med en aminogruppe [A1].

#### 2.4.1 Terma's arbejdsprocedurer for Epoxy lim

Når Terma påfører aluminiumpladerne epoxylim, stilles der krav til rumtemperatur og fugtigheden i rummet. Kravene er at rumtemperaturen skal være 15-30 °C, og at fugtigheden i rummet skal være 15-70 %. Terma's klimaanlæg er indstillet 40-42 % RH. Erfaringer for Terma viser, at medarbejderne har problemer med at pålægge epoxy limen, hvis den relative fugtighed kommer under 30 %.

Idet primeren bliver hærdet inden epoxy limen pålægges antages det, at der kun findes adsorptions kræfter mellem primeren og epoxy limen. For at undersøge om primeren og epoxy limen er kemisk forenelig laves der HSP bestemmelse af primer, uhærdet epoxy lim samt hærdet epoxy lim.

## 2.5 Bestemmelse af Hansens Opløseligheds parametre

I stedet for at beregne et stofs HSP parametre dispersion ( $\delta_d$ ), dipol ( $\delta_p$ ) og hydrogen ( $\delta_h$ ) bindinger via lydersens bidragsmetode bestemmes et stofs opløselighedsparametre ofte i et laboratorium via andre simple stoffers opløselighedsparametre. Årsagen til det er, at stoffer kun kan interagere hinanden, hvis de er kemisk beslægtede

Ved at udsætte et stof for kontakt med andre kemikalier er det muligt at få en indikation af de tre parametre, idet det ukendte stof vil danne en interaktionsradius med de stoffer, de interagerer med.

For at finde HSP værdierne for hærdet og uhærdet epoxylimsamt primer laves et 3D plot, hvor centrum bestemmes via koordinaterne ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$  og  $\delta_h$ ). Radius på opløselighedskuglen angiver de solventer, der kun lige er i stand til at opløse hærdet og uhærdet epoxylimsamt primer. Stoffer der ligger inde for interaktionskuglen vil være i stand til at opløse hærdet og uhærdet epoxylimsamt primer, mens kemikalier udenfor interaktionskuglen ikke selvstændigt vil være i stand til at opløse hærdet og uhærdet epoxylimsamt primer.

Hansens opløselighed parameter (HSP) beregnes herefter ud fra bidragende af de enkelte parametre, se Ligning 1

**Ligning 1. Formel til beregning af Hansens opløseligheds parameter (HSP) [B3].**

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Ud fra Ligning 1 er det muligt at beregne et stofs Cohesive Energy Density (CED) værdi, se

**Ligning 2. Ligning til beregning af Cohesive Energy Density (CED) [B3].**

$$\sqrt{CED} = \delta$$

### 2.5.1 Bestemmelse af HSP

Ved at benytte kemikalier med kendte HSP værdier, er det muligt at fastlægge HSP værdien for af en ukendt prøve ved at undersøge, hvordan prøven reagerer med andre kemikalier samt vand. De 32 benyttede kemikalier + vand er givet i Tabel 3

**Tabel 3. Liste over de 32 kemikalier samt vand til bestemmelse af HSP. Tabellen angiver også kemikaliernes HSP værdier og CAS-Nr. såforsøget kan gentages med identiske kemikalier.**

<b>Kemikalier</b>	<b>CAS-Nr.</b>	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_d$
Acetone	67-64-1	10,4	7,0	15,5
Acetophenon	98-86-2	8,6	3,7	19,6
1-Butanol	71-36-3	5,7	15,8	16,0
Butylacetat	123-86-4	3,7	6,3	15,8
Gamma-Butyrolacton	96-48-0	16,6	7,4	19,0
Chlorbenzen	108-90-7	4,3	2,0	19,0
Chloroform	67-66-3	3,1	5,7	17,8
Cyclohexanol	108-93-0	4,1	13,5	17,4
Cyclohexanon	108-94-1	6,3	5,1	17,8
1,1 Dichlorethylen	75-35-4	7,4	4,1	19,0
Dichloromethan	75-09-2	6,3	6,1	18,2
Diethylether	60-29-7	2,9	5,1	14,5
N,N Dimethylformamid	68-12-2	13,7	11,3	17,4
Dimethylsulfoxid	67-68-5	16,4	10,2	18,4
1,4 Dioxan	123-91-1	1,8	7,4	19,0
Ethanolamin	141-43-5	15,0	21,2	17,0
Ethylacetat	141-78-6	5,3	7,2	15,8
Ethylenglycol	107-21-1	11,0	26,0	17,0
Ethylenglycolmonobutylether	111-76-2	5,1	12,3	16,0
Ethylenglycolmonomethylether	109-86-4	9,2	16,4	16,2
Formamid	75-12-7	26,2	19,0	17,2
Hexan	110-54-3	0,0	0,0	14,9
Isophoron	78-59-1	8,2	7,4	16,6
Methanol	67-56-1	12,3	22,3	15,1
4 Methyl-2 Pentanon	108-10-1	6,1	4,1	15,3
Methylethylketon	78-93-3	9,0	5,1	16,0
Morpholin	110-91-8	4,9	9,2	18,9
Nitrobenzen	98-95-3	12,3	4,1	17,6
1,2 Propandiol	57-55-6	9,4	23,3	16,8
Tetrahydrofuran	109-99-9	5,7	8,0	16,8
Toluen	108-88-3	1,4	2,0	18,0
Trichlorethylen	108-88-3	3,1	5,3	18,0
Demineraliseret Vand		16,0	42,3	15,5

### **Hærdet Epoxy lim**

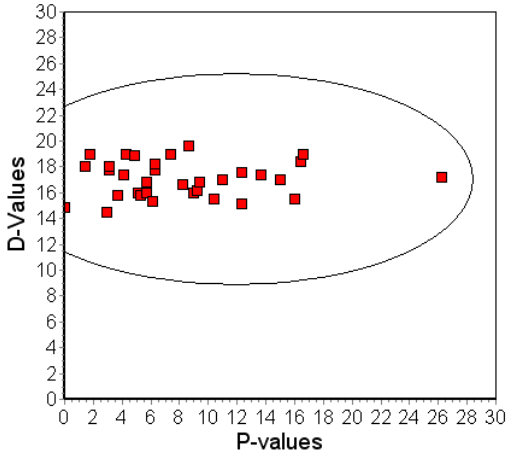
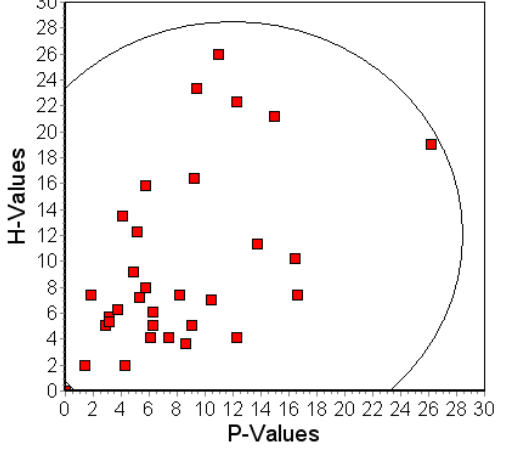
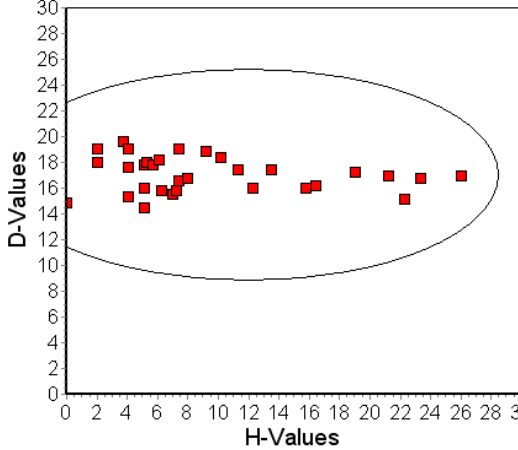
For at fastlægge HSP for hærdet epoxylim blev der afvejet en givet mængde hærdet epoxy lim, som blev lagt reagensglas med et af kemikalierne fra Tabel 3. Herved fremkom følgende observation mellem hærdet epoxylim og HSP kemikalierne, se Tabel

**Tabel 4. Observation i forbindelse med bestemmelse af HSP værdien for hærdet epoxy lim.**

<b>Kemikalier</b>	<b>Vægt før HSP forsøg [mg]</b>	<b>Vægt efter HSP forsøg [mg]</b>	<b>Observation</b>
Acetone	197	267	opløst
Acetophenon	225	414	opløst
1-Butanol	146	182	opløst
Butylacetat	186	320	opløst
Gamma-Butyrolacton	209	414	opløst
Chlorbenzen	211	335	opløst
Chloroform	174	426	opløst
Cyclohexanol	159	190	opløst
Cyclohexanon	205	432	opløst
1,1 Dichlorethylen	162	184	opløst
Dichloromethan	163	271	opløst
Diethylether	221	247	opløst
N,N Dimethylformamid	148	346	opløst
Dimethylsulfoxid	172	392	opløst
1,4 Dioxan	177	397	opløst
Ethanolamin	214	330	opløst
Ethylacetat	237	345	opløst
Ethylenglycol	185	232	opløst
Ethylenglycolmonobutylether	169	261	opløst
Ethylenglycolmonomethylether	156	296	opløst
Formamid	168	233	opløst
Hexan	182	220	opløst
Isophoron	237	282	opløst
Methanol	231	305	opløst
4 Methyl-2 Pentanon	214	255	opløst
Methylethylketon	207	305	opløst
Morpholin	235	709	opløst
Nitrobenzen	243	512	opløst
1,2 Propandiol	184	318	opløst
Tetrahydrofuran	219	472	opløst
Toluen	218	334	opløst
Trichlorethylen	201	445	opløst
Demineraliseret Vand	200	279	opløst

Ud fra HSP forsøget er følgende HSP grafer fremkommet, se Tabel 5

**Tabel 5. HSP grafer for hærdet epoxy lim.**

<p>Chart 1</p> 	<p>Figuren til venstre viser en 2D HSP graf for hærdet epoxy lim. Første akse angiver <math>p</math> [MPa] parameteren, mens anden akse angiver <math>d</math> [MPa] parameteren. Anden akse er forlænget med en faktor to for at opnå en cirkel form. De røde prikker på figuren viser kemikalier, der påvirkede hærdet epoxy lim.</p>
<p>Chart 2</p> 	<p>Figuren til venstre viser en 2D HSP graf for hærdet epoxy lim. Første akse angiver <math>p</math> [MPa] parameteren, mens anden angiver <math>h</math> [MPa] parameteren. De røde prikker på figuren viser kemikalier, der påvirkede hærdet epoxy lim.</p>
<p>Chart 3</p> 	<p>Figuren til venstre viser en 2D HSP graf for hærdet epoxy lim. Første akse angiver <math>h</math> [MPa] parameteren, mens anden akse angiver <math>d</math> [MPa] parameteren. Anden akse er forlænget med en faktor to for at opnå en cirkel form. De røde prikker på figuren viser kemikalier, der påvirkede hærdet epoxy lim.</p>

Ved hjælp af de tre grafer i Tabel 5 er det muligt at finde hærdet epoxy lims HSP værdier til

$$\delta_p = 12 \text{ MPa}$$

$$\delta_h = 12 \text{ MPa}$$

$$\delta_d = 17 \text{ MPa}$$

Hvor radius på interaktionskuglen er fundet til 33 MPa. Herved bliver CED værdien for hærdet epoxy lim beregnet til

$$CED = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2 + \delta_d^2} = \sqrt{12^2 + 12^2 + 17^2} = 24,02$$

Et problem ved bestemmelsen af HSP værdierne for hærdet epoxy lim er at samtlige kemikalier reagerede med prøven idet samtlige prøver optog væsken, selvom nogle prøver ikke visuelt viste tegn på interaktion / opløst prøve.

### Uhærdet epoxy lim

Grundet at det ikke var muligt at afveje en give mængde uhærdet epoxy lim, er prøverne udelukkende blevet bedømt visuelt, og ikke ved måling ligesom ved hærdet epoxy lim. Herved fremkom følgende observation mellem hærdet epoxy lim og HSP kemikalierne, se Tabel 6

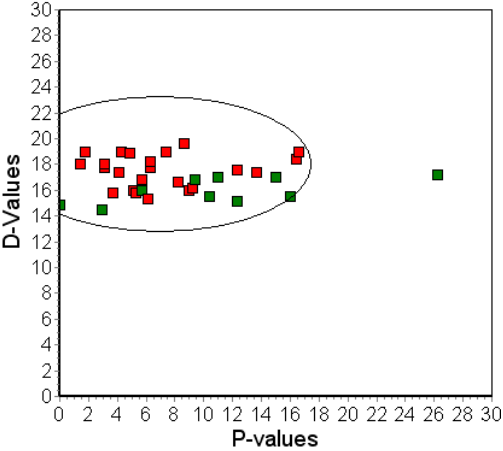
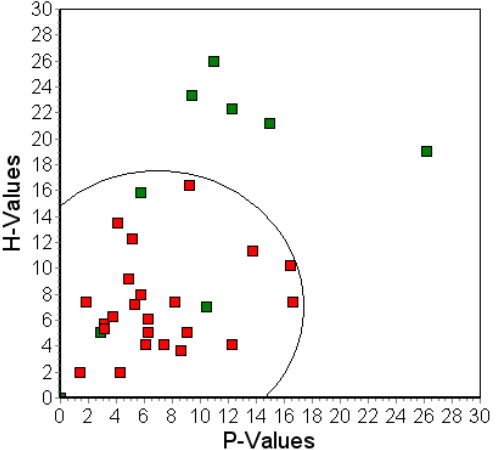
**Tabel 6. Observation i forbindelse med bestemmelse af HSP værdien for uhærdet epoxy lim**

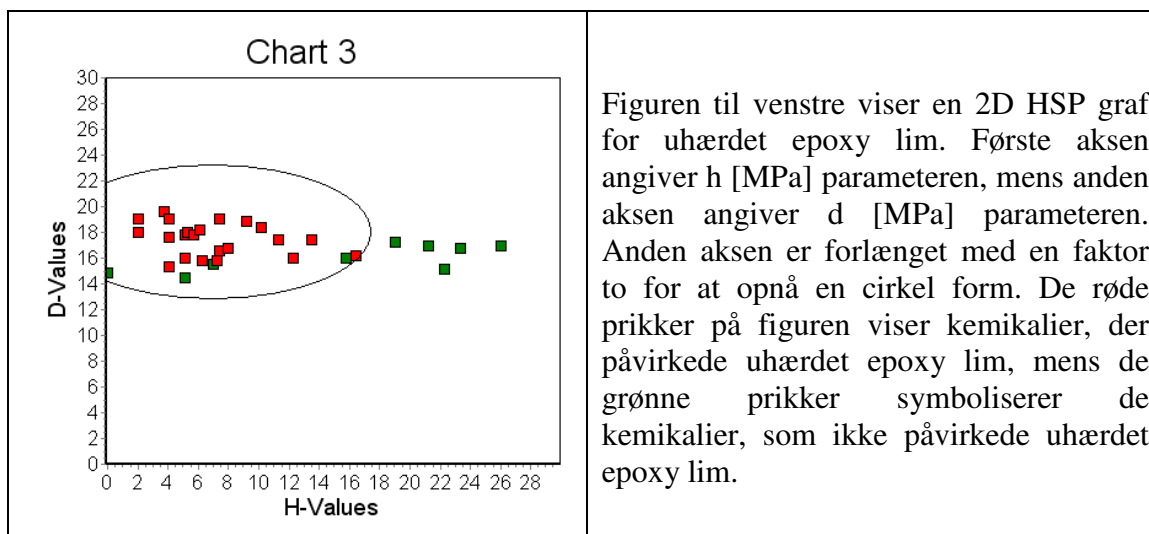
<b>Kemikalier</b>	<b>Observation</b>
Acetone	Ingen ændring
Acetophenon	Opløst
1-Butanol	Ingen ændring
Butylacetat	Opløst
Gamma-Butyrolacton	Opløst
Chlorbenzen	Opløst
Chloroform	Opløst
Cyclohexanol	Opløst
Cyclohexanon	Opløst
1,1 Dichlorethylen	Opløst
Dichloromethan	Opløst
Diethylether	Ingen ændring
N,N Dimethylformamid	Opløst
Dimethylsulfoxid	Opløst
1,4 Dioxan	Opløst
Ethanolamin	Ingen ændring
Ethylacetat	Opløst
Ethylenglycol	Ingen ændring
Ethylenglycolmonobutylether	Opløst
Ethylenglycolmonomethylether	Opløst
Formamid	Ingen ændring
Hexan	Ingen ændring
Isophoron	Opløst
Methanol	Ingen ændring
4 Methyl-2 Pentanon	Opløst
Methylethylketon	Opløst
Morpholin	Opløst

Nitrobenzen	Opløst
1,2 Propandiol	Ingen ændring
Tetrahydrofuran	Opløst
Toluen	Opløst
Trichlorethylen	Opløst
Demineraliseret Vand	Ingen ændring

Ud fra HSP forsøget er følgende HSP grafer fremkommet, se Tabel 7

**Tabel 7. HSP grafer for uhærdet epoxy lim.**

<p style="text-align: center;">Chart 1</p> 	<p>Figuren til venstre viser en 2D HSP graf for uhærdet epoxy lim. Første akse angiver p [MPa] parameteren, mens anden akse angiver d [MPa] parameteren. Anden akse er forlænget med en faktor to for at opnå en cirkel form. De røde prikker på figuren viser kemikalier, der påvirkede uhærdet epoxy lim, mens de grønne prikker symboliserer de kemikalier, som ikke påvirkede uhærdet epoxy lim.</p>
<p style="text-align: center;">Chart 2</p> 	<p>Figuren til venstre viser en 2D HSP graf for uhærdet epoxy lim. Første akse angiver p [MPa] parameteren, mens anden akse angiver h [MPa] parameteren. De røde prikker på figuren viser kemikalier, der påvirkede uhærdet epoxy lim, mens de grønne prikker symboliserer de kemikalier, som ikke påvirkede uhærdet epoxy lim.</p>



Ved hjælp af de tre grafer i Tabel 7 er det muligt at finde uhærdet epoxy lims HSP værdier til

$$\delta_p = 7 \text{ MPa}$$

$$\delta_h = 7 \text{ MPa}$$

$$\delta_d = 18 \text{ MPa}$$

Hvor radius på interaktionskuglen er fundet til 21 MPa. Herved bliver CED værdien for hærdet epoxy lim beregnet til

$$CED = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2 + \delta_d^2} = \sqrt{7^2 + 7^2 + 18^2} = 20,54$$

### Primer

Idet primeren er på væskeform blev der tilsat seks dråber primer til hvert HSP kemikalie. Herved fremkom følgende observation mellem hærdet epoxy lim og HSP kemikalierne, se Tabel 8

**Tabel 8. Observation i forbindelse med bestemmelsen af HSP værdier for primeren.**

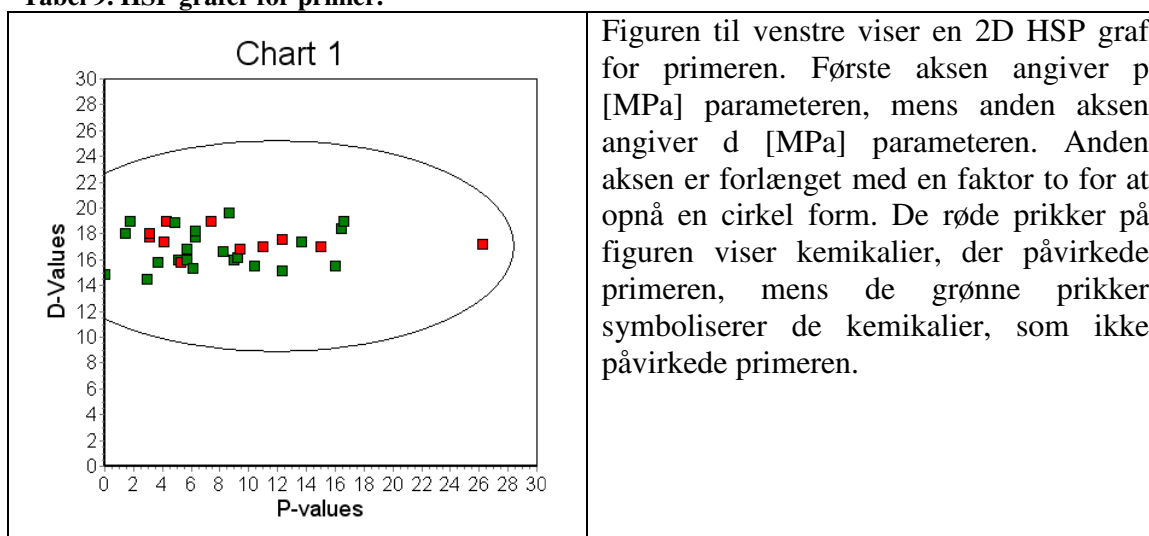
Kemikalier	Observation
Acetone	Ingen ændring
Acetophenon	Ingen ændring
1-Butanol	Ingen ændring
Butylacetat	Ingen ændring
Gamma-Butyrolacton	Ingen ændring
Chlorbenzen	Opløst
Chloroform	Opløst
Cyclohexanol	Opløst
Cyclohexanon	Ingen ændring
1,1 Dichlorethylen	Opløst
Dichloromethan	Ingen ændring
Diethylether	Ingen ændring

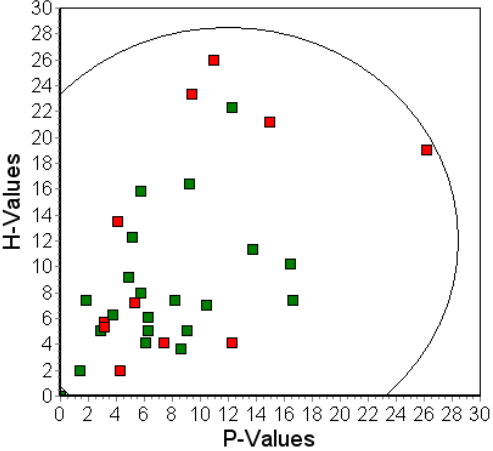
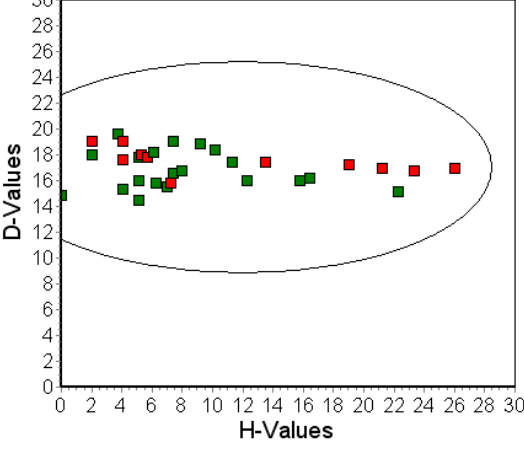


N,N Dimethylformamid	Ingen ændring
Dimethylsulfoxid	Ingen ændring
1,4 Dioxan	Ingen ændring
Ethanolamin	Opløst
Ethylacetat	Opløst
Ethylenglycol	Opløst
Ethylenglycolmonobutylether	Ingen ændring
Ethylenglycolmonomethylether	Ingen ændring
Formamid	Opløst
Hexan	Ingen ændring
Isophoron	Ingen ændring
Methanol	Ingen ændring
4 Methyl-2 Pentanon	Ingen ændring
Methylethylketon	Ingen ændring
Morpholin	Ingen ændring
Nitrobenzen	Opløst
1,2 Propandiol	Opløst
Tetrahydrofuran	Ingen ændring
Toluen	Ingen ændring
Trichlorethylen	Opløst
Demineraliseret Vand	Ingen ændring

Ud fra HSP forsøget fremkom følgende HSP grafer, se Tabel 9

**Tabel 9. HSP grafer for primer.**



<p style="text-align: center;">Chart 2</p> 	<p>Figuren til venstre viser en 2D HSP graf for primeren. Første akse angiver p [MPa] parameteren, mens anden akse angiver h [MPa] parameteren. De røde prikker på figuren viser kemikalier, der påvirkede primeren, mens de grønne prikker symboliserer de kemikalier, som ikke påvirkede primeren.</p>
<p style="text-align: center;">Chart 3</p> 	<p>Figuren til venstre viser en 2D HSP graf for primeren. Første akse angiver h [MPa] parameteren, mens anden akse angiver d [MPa] parameteren. Anden akse er forlænget med en faktor to for at opnå en cirkel form. De røde prikker på figuren viser kemikalier, der påvirkede primeren, mens de grønne prikker symboliserer de kemikalier, som ikke påvirkede primeren.</p>

Ved hjælp af de tre grafer i Tabel 9 er det muligt at finde primerens HSP værdier til

$$\delta_p = 12 \text{ MPa}$$

$$\delta_h = 12 \text{ MPa}$$

$$\delta_d = 17 \text{ MPa}$$

Hvor radius på interaktionskuglen er fundet til 33 MPa. Herved bliver CED værdien for hærdet epoxylin beregnet til

$$CED = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2 + \delta_d^2} = \sqrt{12^2 + 12^2 + 17^2} = 24,02$$

Grundet at HSP graferne også indeholder alle de kemikalier, der ikke påvirkede primeren tillægges bestemmelsen af HSP værdierne og CED værdien en vis usikkerhed. En mulig forklaring på den dårlige bestemmelse er, at det var svært at vurdere evt. interaktioner mellem to væsker. Ligeledes består primeren både af faste partikler og væsker, der faseadskiller, når primeren står i stille over længere tid. Det antages derfor,

at der en faseopdeling af primerens forskellige indholdsstoffer, der herved ligger sig i HSP kemikalierne efter bestanddelens HSP værdi.

## **2.6 Analyse af Vedhæftningsproblemet**

For at finde mulige forklaringer på hvorfor limningen ikke er ensartet, laves der en brainstormanalyse for at finde mulige forklaringer på problemet. For information omkring teorien bag limning se Appendiks – D – Limningsteori.

Ud fra brainstormen vurderes det, at følgende faktorer kan være årsag til limningsproblemet:

- Relativ fugtighed
- Tid mellem rensningsprocessen og priming
- Tid mellem priming og limnings processen
- Primer
- Epoxy limen
- Temperatur af primer og epoxy lim
- Overfladespænding på aluminium
- Ikke ensartet overflade (variationer i aluminiumlegeringen)
- Snavs/støv

De nævnte mulige problemer kan være årsag til vedhæftningsproblemet således.

**Relativ fugtighed:** Ifølge Terma's interne produktionsstandarter accepteres en relativ fugtig op til 80 % under priming. Grundet at fugtigheden i rummet kan reagere med den rensede aluminiumoverflade, vil det medføre et fald i aluminiumpladens overfladespænding. Herved opnås ingen ordentlig befugtning af overfladen, idet kontakt vinklen bliver for høj.

**Tid mellem rensning og priming:** Produktionsstandarterne ved Terma acceptere, at et aluminiumemne ligger i op til otte timer efter rensning inden de bliver limet sammen, hvor normal praksis er to til tre timer.

Det vurderes, at overfladespændingen når at falde fra den tid det tager fra emnet er rensat til det påføres primer. Grunden hertil er, at den rå aluminiumoverflade reagerer hurtigt med ilt, og danner en overflade af aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Endvidere dannes der en ligevægt mellem aluminiumoxid og aluminiumhydroxid ( $\text{Al}(\text{OH}_3)$ ) samt aluminiumoxid og aluminiumkarbonat ( $\text{Al}_2\text{CO}_3$ ). Da de overflader har en lavere overfladespænding, kan det være medvirkende til at primeren ikke vedhæfter ordentligt.

**Tid mellem priming og bonding:** Her tillader Terma, at emnerne ligger i op til et år påføring af primer. Det vurderes ikke, at parameteren har væsentlig betydning for vedhæftningsproblemet. Årsagen hertil er, at trækprøvningsforsøg udført af Terma har vist, at vedhæftningen svigter mellem aluminiumoverfladen og primer, og ikke mellem primer og epoxylim.

**Primer:** Efter rensning af aluminium pålægger Terma en primer på aluminium-overfladen. Primeren virker som en koblingsagent mellem aluminiumoverfladen og epoxylimen. Primeren har en levetid på 720 timer ved stuetemperatur, og den påføres ved stuetemperatur.

Grundet at primeren indeholder 10 % fastpartikler, der bundfælder hvis primeren ikke bliver omrørt/rystet ordentlig før brug, kan det antages, at der vil være variationer i antallet af fast partikler, hver aluminiumplade bliver påført ved priming. Idet hver flade får tilført forskellige antal faste partikler, antages det, at vedhæftningen mellem primer og aluminium, samt primer og epoxylim ikke er ensartet.

**Temperatur:** I tilfælde af en ikke ensartet udflydning af epoxylimen bruger Terma's medarbejder en varmepistol, til at sørge for at epoxylimen smelter ensartet.

Et muligt problem ved at benytte varmepistoler kan være, at enkelte områder af epoxylimen udsættes for en for høj temperatur, så epoxylimen beskadiges f.eks. ved at der opstår sidereaktioner i primeren eller i epoxylimen selv.

**Overfladespænding:** For at det er muligt at lime aluminium uden besvær, kræver det, at overfladespændingen af aluminium er højere end primerens.

**Ikke ensartet overflade:** En anden mulig årsag til, at der ikke er ensartet lim kan være, at aluminiumlegeringen ikke er af en ensartet kvalitet, sådan at visse områder har lavere overfladespænding.

**Støv/snavs:** En mulig årsag til problemet kan være, at aluminiumoverfladerne bliver kontamineret med snavs og støv, således at primeren ikke hæfter ordentligt.

Ovenstående problemanalyse tyder på, at det er mest relevant at undersøge de parametre, der har indflydelse på aluminiums overfladespænding, grundet at vedhæftningsproblemet kunne forklares med variationer i aluminiumemnernes overfladespænding.

### 3 Problemformulering

Ud fra det initierende problem kan følgende problemstilling opstilles:

**Hvilken betydning har aluminiums overfladespænding eller overfladens beskaffenhed for limens evne til at befugte aluminiumpladerne?**

Med baggrund i statistisk forsøgsplanlægning forsøges det at opstille matematiske modeller, der kan beskrive, hvordan aluminiums overfladespænding ændrer sig som funktion af opholdstiden i de enkelte kar samt indflydelsen fra den relative fugtighed.

**Hvilken betydning har den relative fugtighed (RH) for ligevægten mellem aluminium, aluminiumoxid og aluminiumhydroxid?**

Med baggrund i fasediagrammer, statistisk forsøgsplan og Atomic Force Microscopy (AFM) forsøges det at fastlægge hastigheden for, hvor hurtigt de enkelte ligevægte indstiller sig, samt hvilken betydning den relative fugtighed har på ligevægten.

**Hvilken relation har evt. variationer i aluminiumpladernes legeringer samt støvpartikler til problemet med den ikke-ensartede vedhæftning?**

Ved hjælp af målingen af overfladespændingen, Atomic Force Microscopy (AFM) og lysmikroskopi vil det forsøges fastlagt, om der forefindes variationer i aluminiumpladerne, og hvad årsagen til det er.

**Hvilken relation har lagtykkelsen af primer til problemet med den ikke ensartet limning?**

Ved hjælp af Atomic Force Microscopy (AFM) forsøges det at fastlægge, hvilken betydning lagtykkelsen af primer har for limens evne til at binde.

**Hvilken relation har primerens og epoxylimens opløseligheds parametre til vedhæftningsproblemet?**

Ved hjælp af Hansens opløselighedsparametre (HSP) forsøges det at fastlægge om HSP værdierne af primer og epoxylim kan relateres til vedhæftningsproblemet.

**Hvilken betydning har ophærdningsprocessen af epoxylim for vedhæftningsproblemet?**

Ved brug af Infrarød spektrometri forsøges det at fastlægge om ophærdningsprocessen kan relateres til vedhæftningsproblemet.

## 4 Projektafgrænsning

Grundet de praktiske forhold hos Terma og længden af projekt perioden er det ikke muligt at lave en statistisk forsøgsplan, der indeholder alle de faktorer, der kan have forbindelse til vedhæftningsproblemet.

Af den grund er det valgt at se bort fra faktorerne temperatur samt støv og svans. For at påvirke Terma's produktion mindst mulig, vil det være begrænset, hvor mange niveauer de forskellige faktorer vil blive undersøgt på.

Idet det ikke har været muligt at fremskaffe fasediagrammer over ligevægten mellem rent aluminium og aluminiumoxid, har det ikke været mulighed at fastlægge hastigheden, hvormed de enkelte ligevægte indstilles, samt hvilken betydning den relative fugtighed har.

## 5 Forsøgsplan til overfladespænding

Formålet med følgende forsøg er at bestemme, hvordan overfladespændingen af de rensede aluminiumemner ændre sig, som funktion af opholdstiden i renseskallerne, tiden mellem rensning og påføring af primer, samt den relative fugtighed i rummet hvor der påføres primer. Ligeledes vil emnerne blive undersøgt via peel trækprøvning for at se om de overholder Terma's styrkekrav på 880 N.

### 5.1 Forsøgsopstilling

For at undersøge evt. vekselvirkning laves der en statistisk forsøgsplan. Af hensyn til produktionen på Terma samt mulighed for behandling af resultater stræbes der efter maksimalt at lave 50-60 forsøgsemner.

#### 5.1.1 Variable parametre

Som variable parametre vælges de tre faktorer, som ønskes undersøgt. Parametrene er opholdstiden i renseskallerne, tiden fra rensning til påføring af primer, samt den relative fugtighed i rummet.

**Tid mellem rensning og priming.** Grunden til at parameteren undersøges er, at den rensede aluminiumoverflade er meget sårbar overfor ilt. Ved reaktion med aluminium vil der dannes aluminiumoxid indtil overfladen er passiveret. Det medfører, at aluminiums overfladespænding falder drastisk således at primeren ikke har mulighed for at fugte overfladen og derved opnås ingen ordentlig priming. Ydermere dannes der ligevægte med aluminiumoxyhydroxide ( $\text{AlOOH}$ ) og aluminiumhydroxid ( $\text{AlOH}_3$ ). Ligeledes har aluminiumoxid mulighed for at reagere med kuldioxid og danne aluminiumkarbonat.

Terma's normale procedure er, at aluminiumemnerne ligger 2-3 timer fra ætsning til priming, dog går der nogle gange op til 8 timer.

Det vælges derfor at undersøge parameteren på fem niveauer. Årsagen til at det vælges at undersøge parameteren på fem niveauer er, at overfladespændingen ændrer sig som funktion af tiden. De fem tidsintervaller vil være 0, 1½, 3, 4 og 8 timer. Årsagen til at der ikke vælges et lineært interval er, at det formodes, at overfladespændingen ændrer sig hurtigst i starten, grundet at den rene aluminiumoverflade vil være mest udsat for ilt, vand og kuldioxid i denne periode.

Lige før emnerne primes bliver der målt overfladespænding af aluminiumpladerne for at opnå information om, hvordan de forskellige behandlinger har påvirket aluminiumpladernes overfladespænding.

**Relativ fugtighed:** Formålet med at undersøge den relative fugtighed er at undersøge, hvor stor betydning den relative fugtighed har for ligevægten mellem aluminium og aluminiumoxid. Formodningen er at jo højere den relative fugtighed er, jo dårligere kvalitet vil primingen være. Det formodes, at den relative fugtighed vil vekselvirke med

den tid, der er mellem rensning og priming. Terma arbejder med relativ fugtighed på 40-42 % i det område, hvor der limes. Det vælges derfor at undersøge fugtigheden på 35 % og 60 % for at opnå resultater, der forklarer noget om stabiliteten af processen. Erfaringer for Terma viser, at Terma har problemer med at lime aluminium, hvis den relative luftfugtighed kommer under 30 %. En årsag til det, er at limen muligvis reagerer med luftens fugtighed.

Grundet at varmelegemet i ozonskabet gik i stykker, var det ikke muligt at udføre forsøgende ved 35 % og 60 % relativ fugtighed. Forsøgene blev derfor udført ved 29 % samt 45-49 % relativ fugtighed.

**Opholdstid i rensekarrerne:** Formålet med at undersøge parameteren er, at undersøge hvordan aluminiums overfladespænding ændrer sig som funktion af opholdstiden i rensekarrerne.

I den statistiske forsøgsplan vælges det at have denne variable på tre niveauer. Grunden til det er, at det herved bliver muligt at se, hvilken forskel det gør at have aluminium kortere eller længere tid i badene i forholdt til normalt, og herved se hvilken betydning det har for overfladespændingen. Da det ikke er muligt at regulere de enkelte bade individuelt, vælges det at ændre opholdstiden i badene med  $\pm 50$  %. I de tilfælde, hvor Terma angiver interval opholdstid, lægges de + 50 % til højeste værdi, mens de -50 % fratrækkes den laveste intervaltid. Grunden til det vælges således, er at yderpunkterne (ekstremer) herved undersøges. Undersøgelserne vil herved give indblik i stabiliteten af processerne.

## 5.1.2 Forsøgsplan

For at kontrollere de enkelte forsøg vil der blive lavet dobbeltbestemmelse af hvert af de 30 forsøg, se Tabel 10.

**Tabel 10. Statistisk forsøgsplan for fremstilling af sandwich konstruktioner.**

Nr	Bad tid	Tid mellem rensning og påføring af primer. [Timer]	Relativ Fugtighed [%]	Overflade-spænding bund plader [Dynes/cm]	Overflade-spænding top plader [Dynes/cm]
1	L	0	29	39,5	39,5
2	L	0	29	39,5	39,5
3	L	0	45-49	39,5	39,5
4	L	0	45-49	39,5	39,5
5	L	1½	29	39,5	44,1
6	L	1½	29	39,5	44,1
7	L	1½	45-49	44,1	44,1
8	L	1½	45-49	39,5	39,5
9	L	3	29	39,5	44,1
10	L	3	29	35,7	44,1
11	L	3	45-49	39,5	49,8
12	L	3	45-49	39,5	49,8
13	L	4	29	44,1	44,1
14	L	4	29	39,5	39,5
15	L	4	45-49	44,1	39,5



16	L	4	45-49	39,5	39,5
17	L	8	29	44,1	44,1
18	L	8	29	49,8	49,8
19	L	8	45-49	39,5	72,3
20	L	8	45-49	44,1	44,1
21	N	0	29	39,5	35,7
22	N	0	29	39,5	39,5
23	N	0	45-49	39,5	35,7
24	N	0	45-49	39,5	39,5
25	N	1½	29	39,5	32,9
26	N	1½	29	39,5	44,1
27	N	1½	45-49	35,7	39,5
28	N	1½	45-49	39,5	35,7
29	N	3	29	44,1	44,1
30	N	3	29	35,7	39,5
31	N	3	45-49	39,5	35,7
32	N	3	45-49	44,1	35,7
33	N	4	29	39,5	39,5
34	N	4	29	39,5	39,5
35	N	4	45-49	35,7	35,7
36	N	4	45-49	44,1	39,5
37	N	8	29	44,1	44,1
38	N	8	29	39,5	39,5
39	N	8	45-49	35,7	72,3
40	N	8	45-49	32,9	39,5
41	H	0	29	35,7	39,5
42	H	0	29	35,7	35,7
43	H	0	45-49	35,7	39,5
44	H	0	45-49	35,7	35,7
45	H	1½	29	32,9	35,7
46	H	1½	29	44,1	39,5
47	H	1½	45-49	35,7	32,9
48	H	1½	45-49	35,7	35,7
49	H	3	29	35,7	32,9
50	H	3	29	39,5	35,7
51	H	3	45-49	39,5	35,7
52	H	3	45-49	44,1	44,1
53	H	4	29	39,5	39,5
54	H	4	29	39,5	39,5
55	H	4	45-49	44,1	39,5
56	H	4	45-49	39,5	39,5
57	H	8	29	39,5	39,5
58	H	8	29	35,7	35,7
59	H	8	45-49	35,7	32,9
60	H	8	45-49	35,7	35,7

### 5.1.3 Fremstillingsmetode

Idet det ikke er muligt både at fremstille og udføre forsøgene ved Terma i Grenå, da nogle af forsøgene kræver tilstedeværelse på Aalborg Universitet Esbjerg (AAUE) vil

aluminiumplader og core renses og pakkes ved Terma i Grenå, og sendes til Aalborg Universitet Esbjerg (AAUE). Emner vil derfor blive pakket med det samme, de er rensset.

Det betyder, at tiden mellem rensning og påføring af primer tæller fra det øjeblik, hvor pakningen til emnerne brydes på universitetet. Når emnerne tages ud af pakningen vil de blive placeret i et ozonskab, der indstillet til den angivne relative fugtighed fra Tabel 10.

Når emner tages ud af ozonskabet vil overfladespændingen blive målt, inden de påføres primer. Ligesom ved Terma vil emnerne blive primet med en Devilbiss overkops sprøjtepistol. Efter første lag primer ventes der 10 min. inden andet lag påføres. Når emnerne er tilført andet lag vil de stå i et stinksab 30 min. inden de hærdes i en ovn ved 120 °C i en time.

Under påføring af primer blev det først prøvet at benytte en sprøjtepistol af et andet mærke med en 1,7 mm dyse, hvilket resulterede i et ujævn lag primer. Årsagen hertil var, at det ikke var muligt at opnå en ensartet lagtykkelse på aluminiumpladerne. Resultatet var, at aluminiumplader emner enten ikke fik tilført nogle faste partikler, ellers sejlede de faste partikler i primer på aluminiumpladen.

Efter hærkning af emnerne vil disse blive pakket ned indtil emnerne limes med en epoxylim. Limningen foregår i tre timer ved 120 °C under vakuum.

## 5.2 Overfladespænding

Formålet med at måle overfladespændingen er at opnå resultater, der giver informationer om, hvilken betydningen vekselvirkninger mellem opholdstid i rensekarrerne og relativ fugtighed har. Et andet formål med målingerne, er at opnå informationer om homogeniteten af aluminiumpladernes legering.

### 5.2.1 Forsøgsudførelse

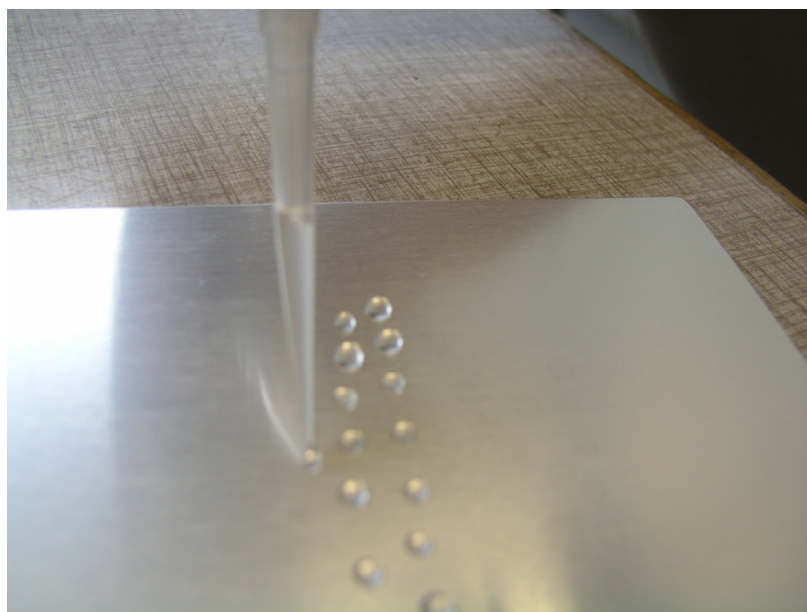
Forsøget blev udført ved at opstille 11 blandingsforhold med kendte overfladespændinger. Blandingerne blev fremstillet ved at blande vand og metanol i forskellige forhold, se Tabel 11.

**Tabel 11. Blandingsforhold for metanol og vand til måling af aluminiums overfladespænding [B3].**

<b>Blandingsforhold</b>	<b>Overfladespænding [Dynes/cm]</b>
100 % vand	72,3
10 % metanol / 90 % vand	57,8
20 % metanol / 80 % vand	49,8
30 % metanol / 70 % vand	44,1

40 % metanol / 60 % vand	39,5
50 % metanol / 50 % vand	35,7
60 % metanol / 40 % vand	32,9
70 % metanol / 30 % vand	30,5
80 % metanol / 20 % vand	28,1
90 % metanol / 10 % vand	25,6
100 % metanol	22,8

Ved brug af en pipette blev der sat dråber af de forskellige blandinger på aluminiumpladerne, se Figur 8



**Figur 8. Måling af overfladespændingen af aluminiumpladerne via dråbemetoden.**

Ved at undersøge dråben er det herved muligt at fastslå, i hvilket interval overfladespændingen af aluminiumpladerne ligger i. Dråber med en lavere overfladespænding end aluminium vil flade ud og befugte det størst mulige areal. En dråbe med højere overfladespænding vil blive så kugleagtig som mulig, idet dråben vil forsøge at berører pladen mindst mulig.

### **5.2.2 Statistiske beregninger af overfladespændingen**

Formålet med de statistiske beregninger er at finde ud af, hvordan de enkelt faktorer opholdstiden i de enkelte har og den relative fugtighed i rummet før påføring af primer påvirker overfladespændingen af aluminium. Samtidig undersøges om de nævnte faktorer vekselvirker med hinanden. For teori omkring statistik se Appendiks – E – Statistik Teori

### Flersidet varians analyse

Via programmet statgraphics 4,0 plus er der lavet en flersidet varians analyse, herved fremkommer følgende anova tabel, se Figur 9

Analysis of Variance for Alle ST - Type III Sums of Squares

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Badtid	518,379	2	259,189	8,51	0,0004
B:RH	0,133796	1	0,133796	0,00	0,9473
INTERACTIONS					
AB	4,5847	2	2,29235	0,08	0,9275
RESIDUAL	3106,11	102	30,4521		
TOTAL (CORRECTED)	3643,07	107			

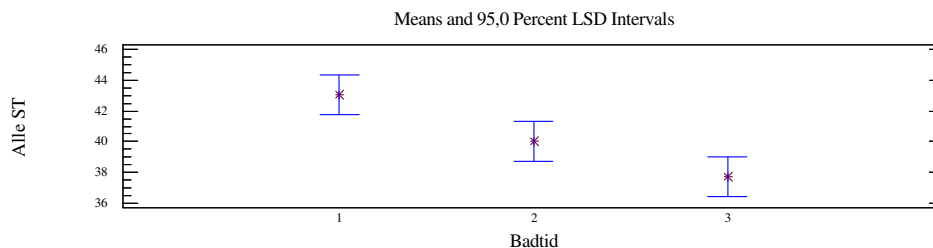
All F-ratios are based on the residual mean square error.

**Figur 9. Anova tabel over vekselvirkningerne mellem faktorerne.**

Fra Figur 9 ses, at vekselvirkningen mellem opholdstiden i de enkelte kar og den relative fugtighed i rummet påføring af primer ikke er signifikant, hvorved den fjernes. Grundet at der ikke er flere vekselvirkninger tilbage, analyseres de enkelte faktorer selvstændigt.

### Opholdstiden i renskarrene.

Fra 95 % konfidensintervallet på Figur 10 ses det, at der ikke er overlap mellem alle de forskellige konfidensintervaller, hvilket betyder, at der ikke er signifikant forskel mellem de forskellige behandlinger.



**Figur 10. 95 % konfidensinterval over sammenhængen mellem opholdstiden i de enkelte renskar og overfladespændingen af aluminium.**

For at være helt sikker på om der er / ikke er signifikant forskel på resultaterne opstilles hypotesen

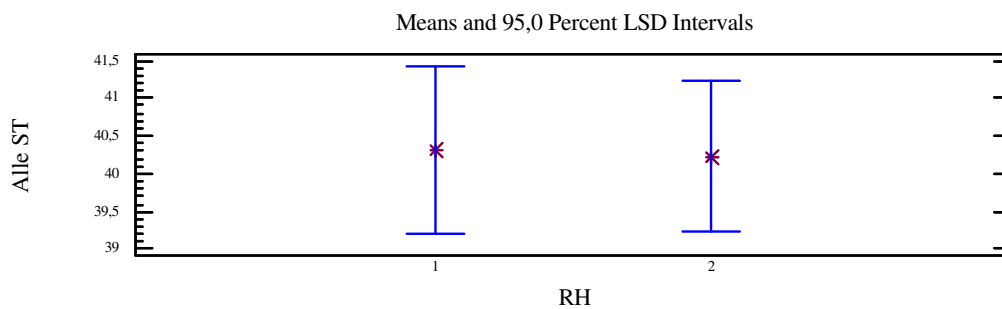
$H_0$ : Overfladespænding(badtid 1) = overfladespændingen(badtid 2) = overfladespændingen(badtid 3)

$H_1$ : En eller flere overfladespændinger er ikke ens.

Via statgraphics 4.0 plus er P-værdien udregnet til 0,0003, hvilket betyder at  $H_0$  skal forkastes, og dermed skal  $H_1$  accepteres, hvilket betyder, at der kan dokumenteres, at de enkelte behandlinger giver forskellige overfladespændinger.

### Relativ fugtighed

Fra 95 % konfidensintervallet på Figur 11 ses det, at der er overlap mellem alle de forskellige konfidensintervaller, hvilket betyder, at der er ikke signifikant forskel mellem de forskellige behandlinger.



**Figur 11. 95 % konfidensinterval over sammenhængen mellem Peelstyrken samt den relative fugtighed i rummet. Enheden på første akse er %, mens anden akse enhed er i newton (N).**

For at være hel sikker på om der er / ikke er signifikant forskel på resultaterne opstilles hypotesen

$H_0$ : Overfladespændingen(RH 29 %) = overfladespændingen(RH 45-49 %)

$H_1$ : En eller flere overfladespændinger er ikke ens.

Via statgraphics 4.0 plus er P-værdien udregnet til 0,9468 hvilket betyder at  $H_0$  skal accepteres, og dermed skal  $H_1$  forkastes, hvilket betyder, at det ikke kan dokumenteres, at de forskellige behandlinger giver forskellig overfladespænding.

## 6 Statistisk beregning af peelstyrken

Formålet med de statistiske beregninger af peelstyrken er at fastlægge om nogle behandlingsformer giver højere peelstyrke end andre.

### 6.1 Termisk analyse af primer og epoxylin

Grundet problemet med ovnen som ikke automatisk, er det valgt at lave en DSC analyse af primer og epoxylin for at undersøge om disse har ændret sig kemisk, ved at blive udsat for en længere hærtnings tid.

Der er derfor lavet DSC scan, hvor primer og lim har været kørt ved 120 °C i tre timer, samt prøver, hvor primer og lim har været kørt ved 120 °C i 15 timer og 40 min, som var den tid emnerne opholdt sig i ovnen.

#### 6.1.1 Primer

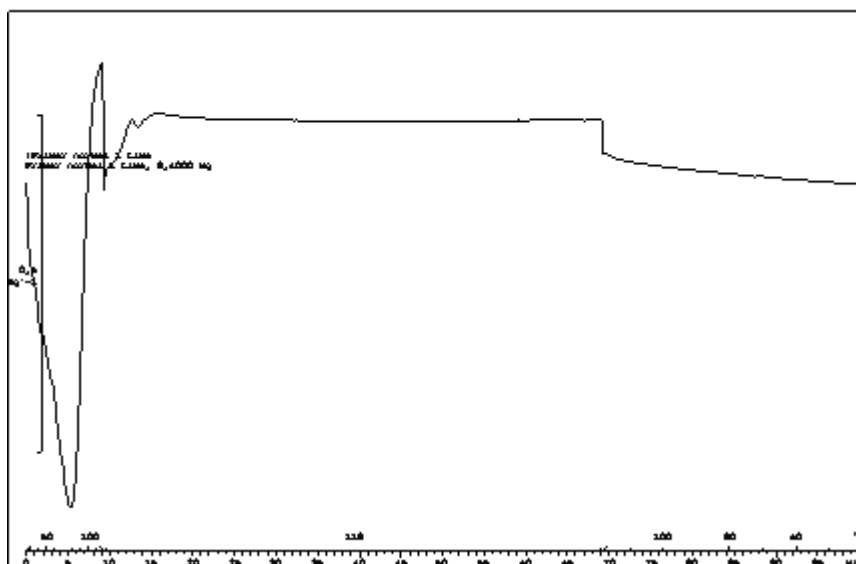
For at se, hvordan primeren hærder, er der lavet et DSC scan, som simulerer temperaturen i ovnen. DSC scannet er indstillet til følgende kørsel

25-118 °C: scanrate 10 °C/min

118: 60 min (isotermisk kørsel)

118-40 °C: scanrate -2,5 °C/min

I Figur 12 er givet DSC simulering af Terma's normale ophærdning af primeren.



Figur 12. DSC scan af primeren normale ophærdnings procedurer.

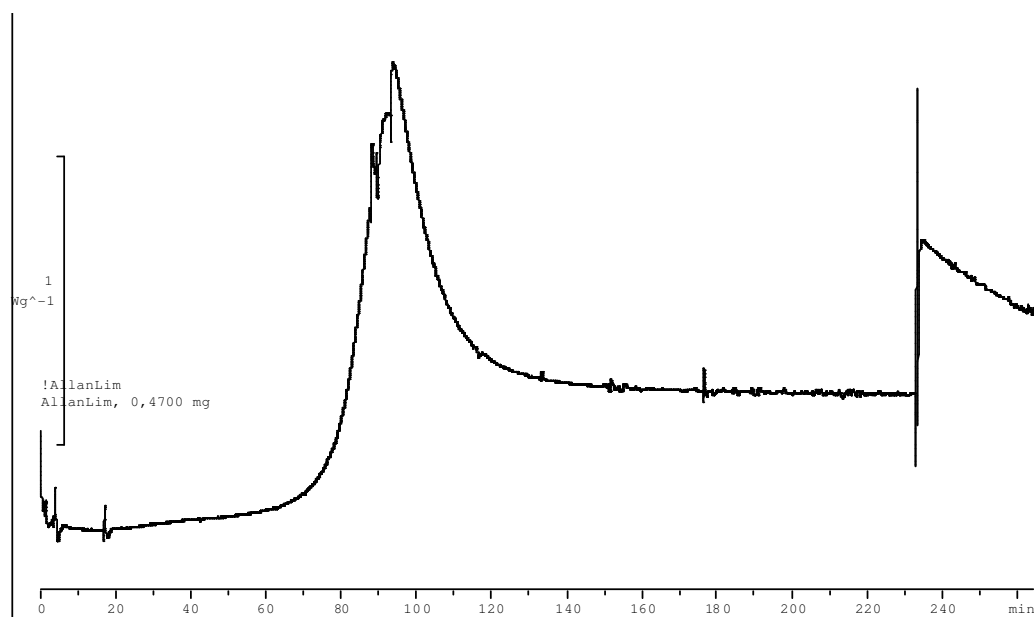
### 6.1.2 Epoxylim

For at simulere epoxy limens ophærdning er der lavet et DSC scan til at simulere ophærdningsprocessen, der blev benyttet til fremstilling af emnerne på Aalborg Universitet Esbjerg (AAUE). DSC scannet blev kørt således:

25-118 °C: scanrate 1 °C/min

118 °C: 140 min (isotermisk kørsel)

118-40 °C: scanrate -2,5 °C/min



Figur 13. DSC scan af epoxylim efter 3 timer.

#### Forlænget ophærdnings tid

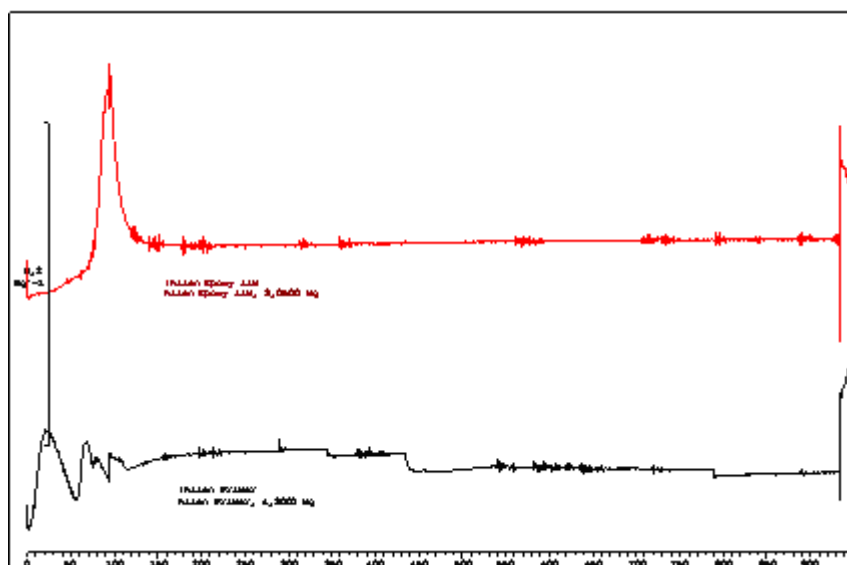
For at undersøge om den ekstra ophærdnings tid har resulteret i nogen termisk ændring laves et DSC scan, der simulerer den forlængede ophærdnings tid. DSC scannet blev kørt således.

25-118 °C: scanrate 1 °C/min

118 °C: 840 min (isotermisk kørsel)

118-40 °C: scanrate -2,5 °C

DSC scannet fra kørslen er givet i Figur 14



Figur 14. DSC scan af primer (sort) og epoxylin(rød) i for simulering af 15 timer og 40 min ophærdning.

Ved at sammenligne Figur 12, Figur 13 og Figur 14 konkluderes det, at den forlængede ophærdningstid ikke har ført til noget termisk ændring af primeren og epoxy limen.

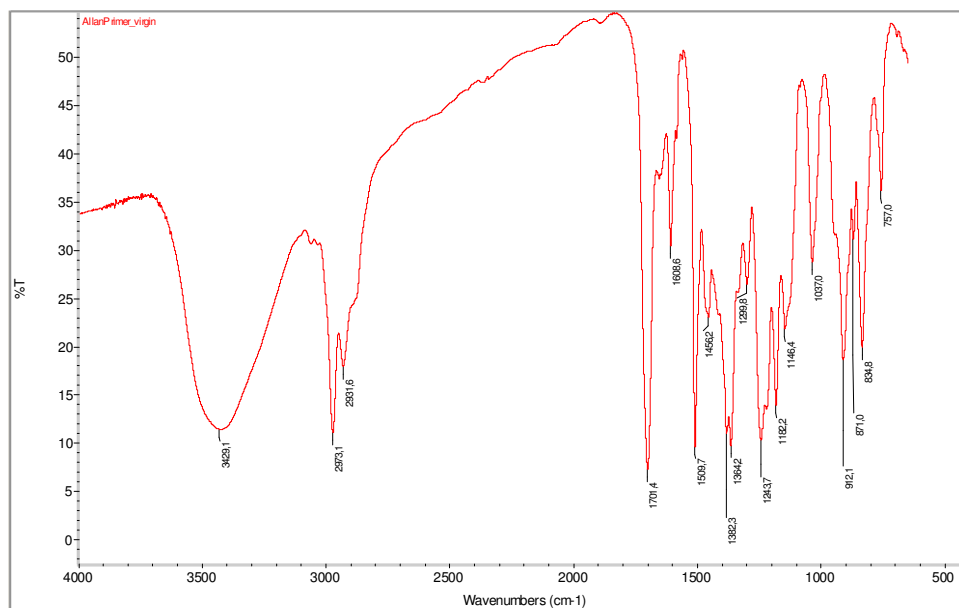
## 6.2 IR analyse

Formålet med IR analysen er at analysere hvilke funktionelle grupper, der forefindes i primer og epoxylin, samt analyserer hvordan primer og epoxy hærdet op. Til det formål er de formentalt DSC prøver scannet med IR. For information omkring teori bag IR se Appendiks – F – Infrarød Teori. Samtidig undersøges det om den ekstra hærdningstid har resulteret i ændringer i de funktionelle grupper.

### 6.2.1 Primer

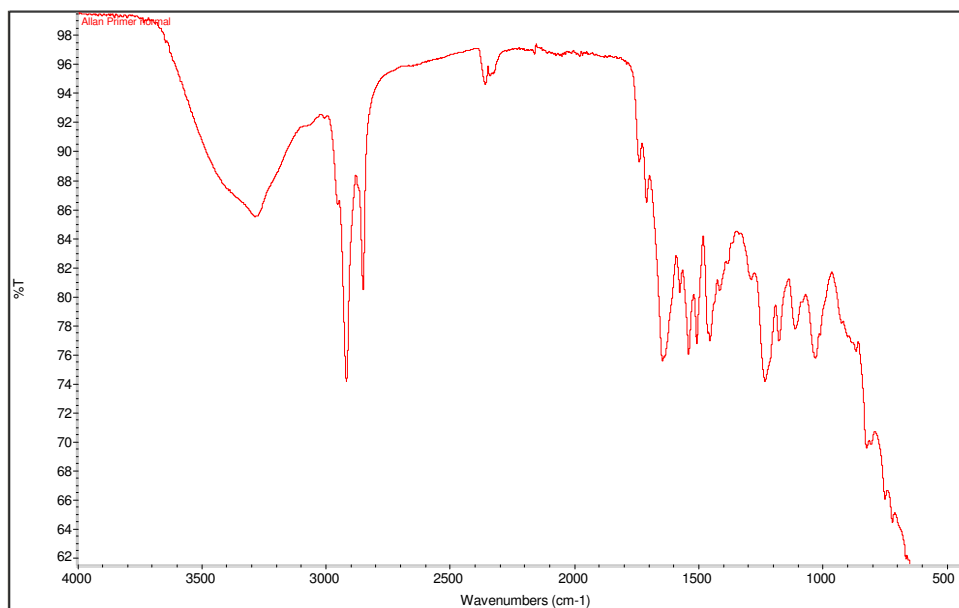
IR analysen af uhærdet primer givet i Figur 15.





**Figur 15. IR analyse af uhærdet primer.**

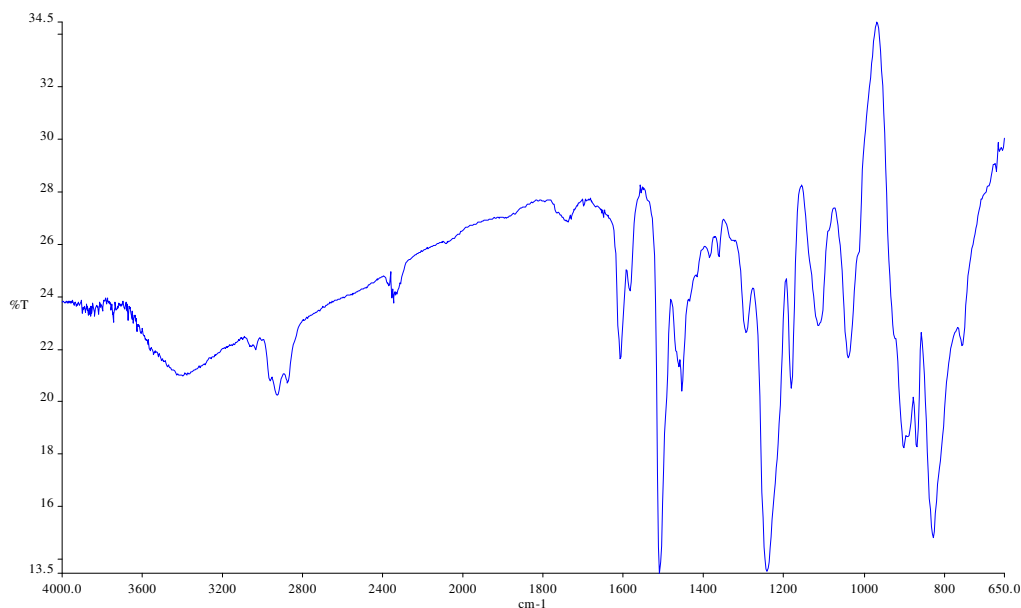
IR spektrum af DSC prøven med primer hærdet i en time er givet i Figur 16



**Figur 16. IR analyse af primer der er hærdet i en time.**

Grundet problemer med at scanne den hærdede primer fra DSC diglen, har IR spektrummet i Figur 16 et højt støj niveau, hvilket gør det svært at analysere på spektrummet.

I Figur 17 er givet IR analysen af primer, som er hærdet i 15 timer og 40 min. Formålet med IR analysen er at fastlægge om primeren har ændret sig ved at blive hærdet i mere end de 3 timer som er standard ved Terma.



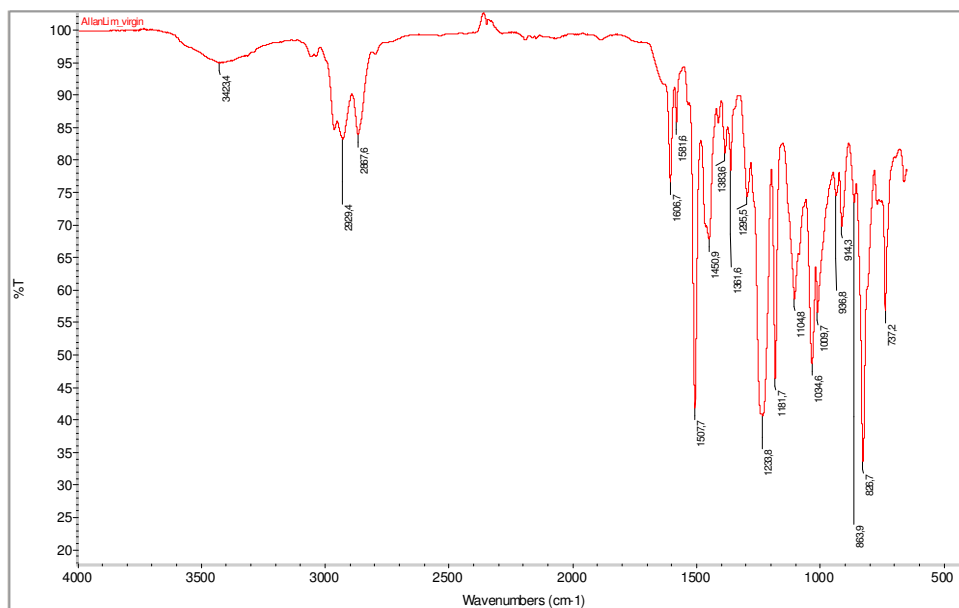
**Figur 17. IR analyse af primer, der er hærket i 15 timer og 40 min ved 120 °C.**

Ved sammenligne de to IR spektrum for hærket primer, Figur 16 og Figur 17, viser at der forekommer nogle variationer i området  $650\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  om årsagen til forskellene er ændringer i primeren, grundet den længere ophærdnings tid vides ikke. Det vurderes dog, at ændringer skyldes støj i forbindelse optagelsen af IR spektrum, grundet problemer med at få DSC diglen til at slutte tæt.

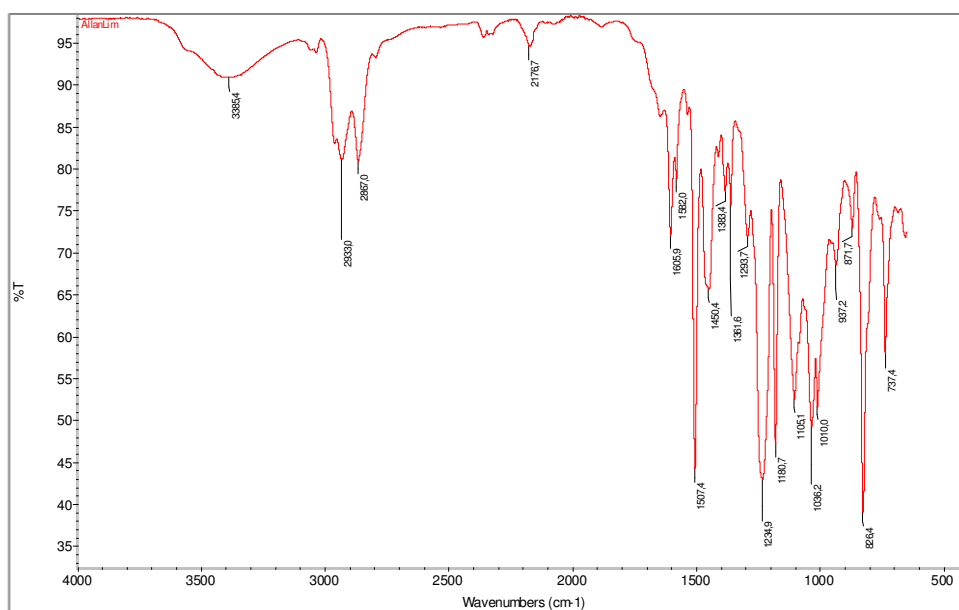
Ved at sammenligne IR spektrum for uhærket (Figur 15) og hærket primer (Figur 16 og Figur 17) observeres der ændringer i området  $1299\text{-}1456\text{ cm}^{-1}$ , hvilket tyder på at det er i givne område primeren ændre sig ved ophærdning.

## 6.2.2 Epoxy lim

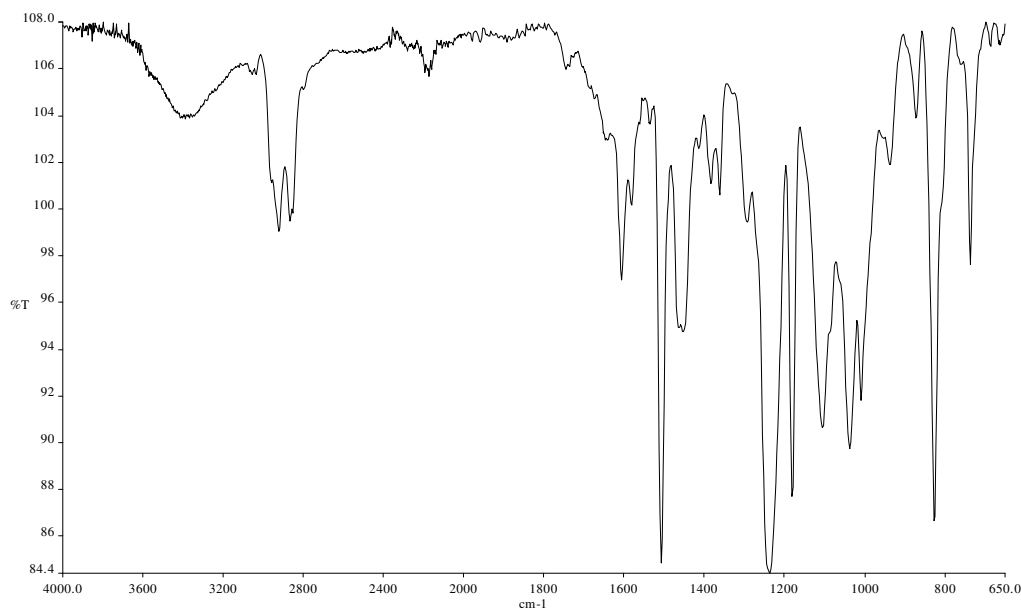
IR Spektrum af uhærket epoxy lim (Figur 18), 3 timer hærket epoxy lim (Figur 19) og 15 timer og 40 min hærket epoxy lim (Figur 20) er givet nede under.



**Figur 18. IR analyse af uhærdet epoxy lim.**



**Figur 19. IR analyse af epoxy lim som er hærdet i 3 timer.**



**Figur 20. IR analyse af epoxylim der er hærdet i 15 timer og 40 min.**

De tre spektrumme viser, at der forefindes et peak omkring  $871,7 \text{ cm}^{-1}$  ved de hærdede epoxy lime, som ikke findes den uhærdede epoxy lim, hvor der til gengæld er et peak ved  $914,3 \text{ cm}^{-1}$  som ikke findes ved de hærdede epoxy lime. Peaket ved  $931,3 \text{ cm}^{-1}$  i den uhærdede epoxy lim kan stamme fra en uhærdet epoxy gruppe. Det kan derfor antages at peaket de ca. 871 stammer fra epoxy gruppen efter at den reagerer, når den hærder.

For de to hærdede epoxy lime forefindes der også et peak ved ca.  $2176 \text{ cm}^{-1}$ , som ikke forefindes ved uhærdet epoxy. En mulighed er, at peaket stammer fra en amino gruppe, som er brugt til ophærdning af epoxy limen.

Idet der ikke kan ses forskel på IR spektrumme for de to hærdede epoxy lime, ser det ikke ud til at den ekstra tid i ovnen har før til nogen ændring af epoxy strukturen.

### **6.3 Statistiske beregninger af peelstyrken**

For at finde evt. sammenhænge mellem de tre faktorer: opholdstiden i de enkelte kar, tiden mellem rensning og påføring af primer samt relative fugtighed påvirker peelstyrken. Samtidig undersøges det om de nævnte faktorer vekselvirker med hinanden.

#### **6.3.1 Flersidet varians analyse**

For at undersøge tilstedeværelsen af evt. vekselvirkninger mellem de for forskellige faktorer benyttes programmet statgraphics 4,0 plus.

Grundet forsøgsplanen ikke er en fuldstændig forsøgsplan med ens antal datapunkter for hvert antal kombinationer, er det ikke muligt at lave en flersidet varians analyse med

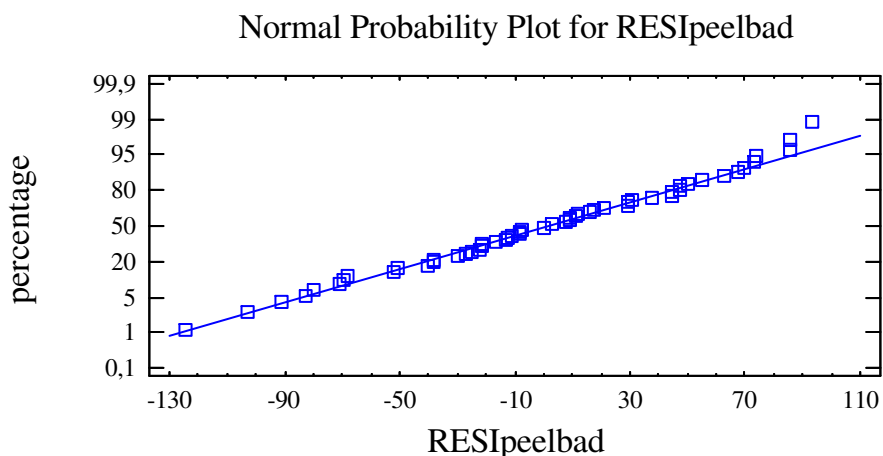
alle vekselvirkninger. Problemet opstår ved, at der ved kombinationen Primertid0\*RH er fire gange bestemmelse i forholdt til dobbeltbestemmelse ved de andre muligheder. Grundet at den primertid 0 har samme relative fugtighed tiden 0 da emner her ikke har været i ozonskab, hvor den relative fugtighed har været indstillet.

For at det er muligt at opstille en anova tabel, er det nødvendigt fjerne tripelvekselvirkningerne samt kombinationen primertid\*RH fra vekselvirkningerne. Idet tripelvekselvirkningerne alligevel skulle være fjernet for at opnå en rest til testningen af vekselvirkninger er dette ikke kritisk.

Det er dog noget andet, at fjerne vekselvirkningen primertid\*RH, fordi der ikke er nogen matematisk grundlang for at fjerne den, hvilket medfører, at det ikke er matematisk muligt at se om disse parametre vekselvirker.

For at teste om det er statistisk korrekt fjerne tripelvekselvirkningerne undersøges resten for normalfordeling, varians homogenitet samt statistisk uafhængighed for hver af de tre faktorer.

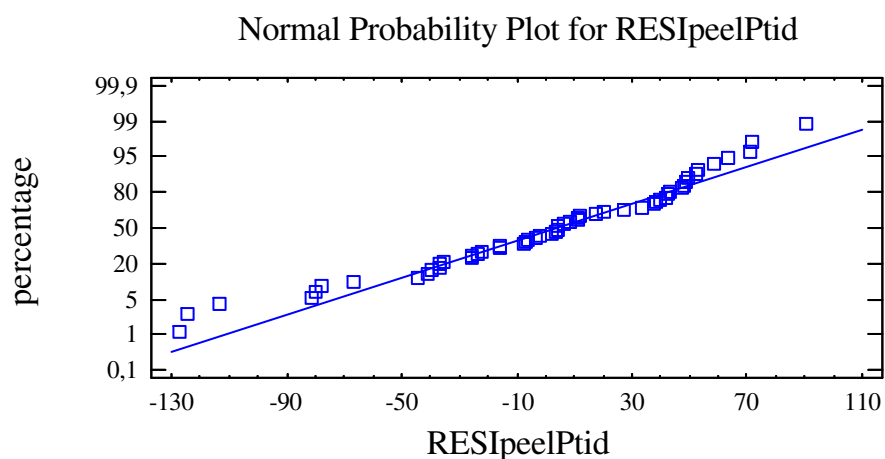
Først undersøges normalfordelingen. Normalfordelingsplottet for opholdstiden i de renseskallerne er givet i Figur 21



**Figur 21. Normalfordelingsplot for opholdstiden i renseskallerne.**

Fra Figur 21 ses at punkterne fint følger en normalfordeling.

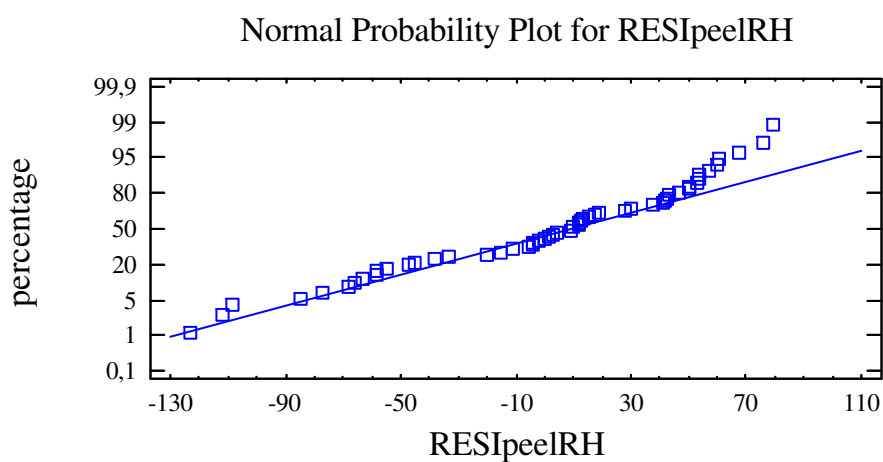
Normalfordelingen for tiden mellem rensning og påføring af primer er givet i Figur 22



**Figur 22. Normalfordelingsplot for tiden mellem rensning og påføring af primer.**

Fra Figur 22 ses, at punkterne tilnærmelsesvis følger en normalfordeling.

Normalfordelingsplotter for den relative fugtighed er givet i Figur 23



**Figur 23. Normalfordelingsplot for den relative fugtighed.**

Figur 23 viser, at residualerne tilnærmelsesvis følger en normalfordeling.

Nu testes for varianshomogenitet via Bartlett's test.

Via statgraphics er P-værdien for varianshomogeniteten mellem peelstyrken og opholdstiden i kar A7 beregnet til 0,39, se Figur 24

Variance Check

Cochran's C test: 0,419084    P-Value = 0,531442  
Bartlett's test: 1,03907    P-Value = 0,385765  
Hartley's test: 1,94296

**Figur 24. Varianshomogenitet test for sammenhængen mellem peelstyrken og opholdstiden i renseskærerne. Bartlett's test er beregnet til 0,39, hvorved der er varianshomogenitet.**

hvilket er over 5 %. Det betyder, at der forekommer varians homogenitet.

Via statgraphics er P-værdien for varianshomogeniteten mellem peelstyrken samt tiden mellem rensning og påføring af primer beregnet til 0,89, se Figur 25

Variance Check

Cochran's C test: 0,278071    P-Value = 0,814807  
Bartlett's test: 1,02431    P-Value = 0,890119  
Hartley's test: 1,87186

**Figur 25. Varianshomogenitet test for sammenhængen mellem peelstyrken og tiden mellem rensning af aluminiumspladerne og påføring af primer. Bartlett's test er beregnet til 0,89, hvorved der er varianshomogenitet.**

hvilket er over 5 %. Det betyder, at der forekommer varianshomogenitet.

Via statgraphics er P-værdien for varianshomogeniteten mellem peelstyrken og den relative fugtighed, se Figur 26

Variance Check

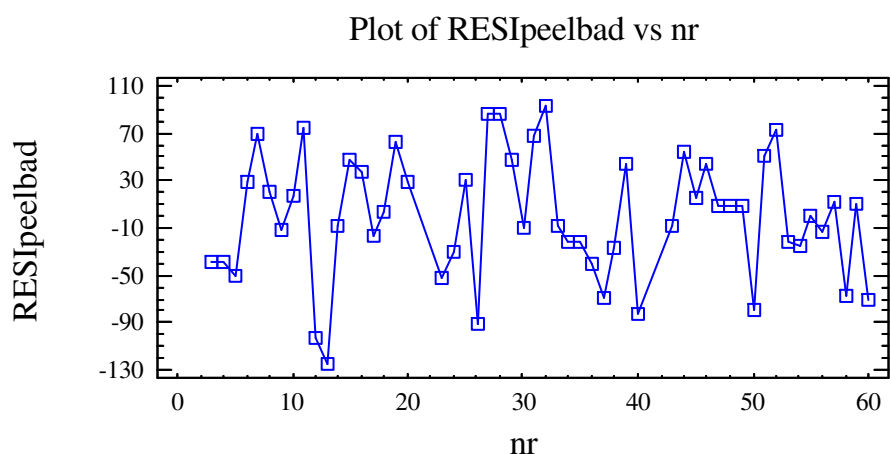
Cochran's C test: 0,587968    P-Value = 0,370502  
Bartlett's test: 1,01542    P-Value = 0,37697  
Hartley's test: 1,427

**Figur 26. Varianshomogenitet test for sammenhængen mellem peelstyrken og den relative fugtighed i rummet hvor primeren påføres. Bartlett's test er beregnet til 0,38, hvorved der er varianshomogenitet.**

hvilket er over 5 %. Det betyder, at der forekommer varianshomogenitet.

Til sidst testes for statistisk uafhængighed.

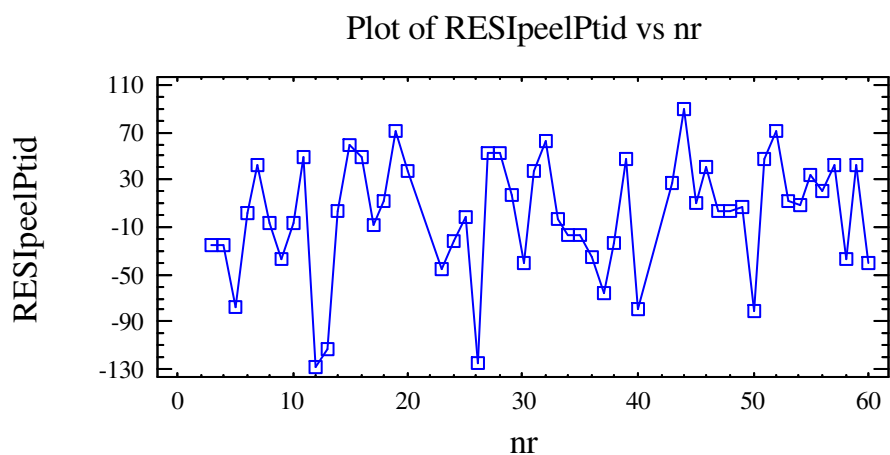
Figur 27 viser test af statistisk uafhængighed for parameteren: opholdstid i kar A7.



**Figur 27. Test af statistisk uafhængighed for parameteren opholdstid i kar A7.**

Af Figur 27 ses det, at der forekommer statistisk uafhængighed.

Figur 28 viser test af statistisk uafhængighed for parameteren: tid mellem rensning og påføring af primer.

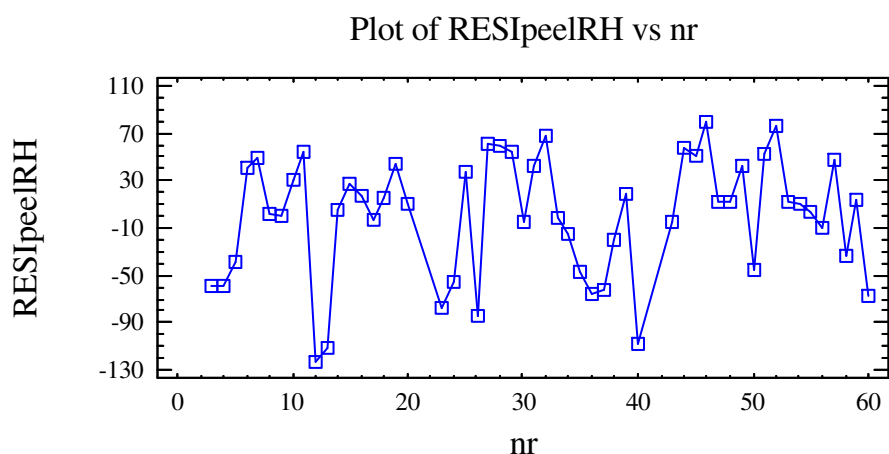


**Figur 28. Test af statistisk uafhængighed for parameteren: tid mellem rensning og påføring af primer.**

Af Figur 28 ses det, at der forekommer statistisk uafhængighed.

Figur 29 viser test af statistisk uafhængighed af parameteren: relativ fugtighed i rummet





**Figur 29. Test af statistisk uafhængighed for parameteren: relativ fugtighed i rummet.**

Af Figur 29 ses det, at der forekommer statistisk uafhængighed.

Da alle parametre har opfyldt de tre kriterier for at fjerne tripelvekselvirkningerne og derved opnå en resten gøres dette. Ved at fjerne tripelvekselvirkningerne samt vekselvirkningen primertid\*RH opnås følgende anova tabel fra programmet statgraphics, se Figur 30

Analysis of Variance for Peel - Type III Sums of Squares

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Badtid	12713,6	2	6356,82	2,67	0,0828
B:Primertid	23384,1	4	5846,02	2,46	0,0630
C:RH	19386,8	1	19386,8	8,15	0,0071
INTERACTIONS					
AB	20644,3	8	2580,53	1,08	0,3956
AC	1817,97	2	908,983	0,38	0,6851
RESIDUAL	85634,1	36	2378,73		
TOTAL (CORRECTED)	151527,0	53			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

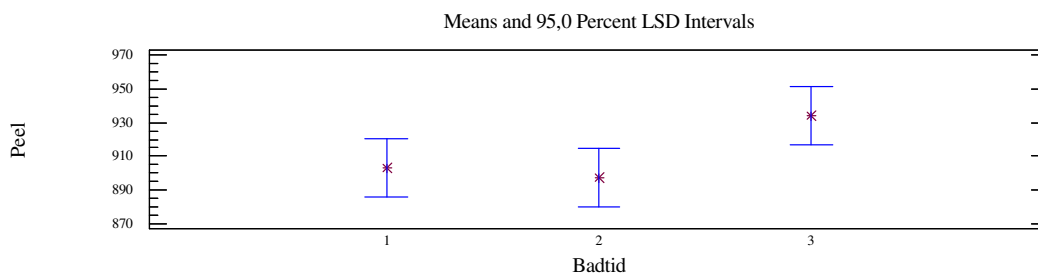
**Figur 30. Anova tabel efter fjernelse af tripelvirkselvirkningen samt vekselvirkningen mellem primertid\*RH.**

Fra tabellen i Figur 30 ses, at vekselvirkningerne ikke er signifikante, og de fjernes derfor.

Idet der ifølge de statistiske beregninger ikke forekommer nogle vekselvirkninger analyseres de enkelte faktorer selvstændigt.

## Opholdstid i rensekarrerne

Fra 95 % konfidensintervallet på Figur 31 ses det, at der er overlap mellem alle de forskellige konfidensintervaller, hvilket betyder, at der ikke er signifikant forskel mellem de forskellige behandlinger.



**Figur 31. 95 % konfidensinterval over sammenhængen mellem Peelstyrken og opholdstiden i rensekarrerne. Anden akse enhed er i newton (N).**

For at være hel sikker på om der er / ikke er signifikant forskel på resultaterne opstilles hypotesen

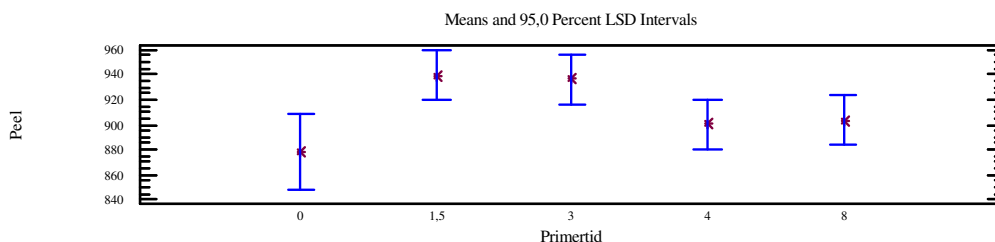
$H_0$ : Peelstyrken(Kar A7) = peelstyrken(Kar A7) = peelstyrken(Kar A7)

$H_1$ : En eller flere peelstyrker er ikke ens.

Via statgraphics 4.0 plus er P-værdien udregnet til 0,1907, hvilket betyder at  $H_0$  skal accepteres, og dermed skal  $H_1$  afvises, hvilket betyder, at der ikke kan dokumenteres, at de forskellige opholdstider i kar A7 resulterer i forskellig peelstyrke.

## Primertid

Fra 95 % konfidensintervallet på Figur 32 ses det, at der er overlap mellem alle de forskellige konfidensintervaller, hvilket betyder, at der ikke er signifikant forskel mellem de forskellige behandlinger.



**Figur 32. 95 % konfidensinterval over sammenhængen mellem peelstyrken samt tiden mellem rensning og pålægning af primer. Enheden på første akse er min, mens anden akse enhed er i newton (N).**

For at være hel sikker på om der er / ikke er signifikant forskel på resultaterne opstilles hypotesen

$H_0$ : Peelstyrken(primertid 15) = peelstyrken(primertid 30) = peelstyrken(primertid 60) = peelstyrken(primertid 90) = peelstyrken (primertid 180) = peelstyrken (primertid 360)

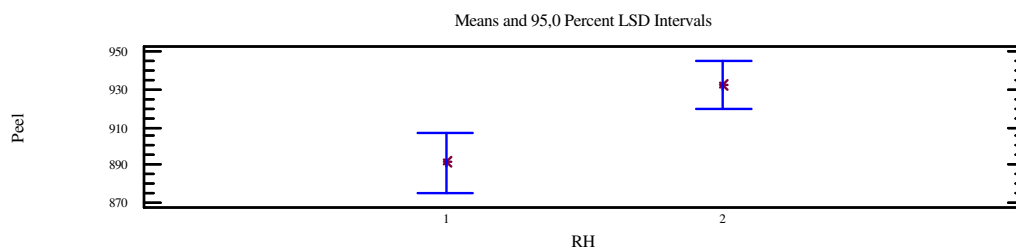
$H_1$ : En eller flere Peelstyrken er ikke ens.

Via statgraphics 4.0 plus er P-værdien udregnet til 0,0536 hvilket betyder at  $H_0$  kan accepteres, og dermed skal  $H_1$  afvises, hvilket betyder, at der ikke kan dokumenteres, at tiden mellem rensning og påføring af primer har betydning for peelstyrken.

Grundet at p værdien ikke ligger meget over 5 %, er det ikke fuldstændig sikkert, at der ikke er forskel i behandlingerne.

### Relativ fugtighed

Fra 95 % konfidensintervallet på Figur 33 ses det, at der er overlap mellem de alle forskellige konfidensintervaller, hvilket betyder, at der er signifikant forskel mellem de forskellige behandlinger.



**Figur 33. 95 % konfidens interval over sammenhængen mellem Peelstyrken samt den relative fugtighed i rummet hvor primeren påføres. Enheden på første akse er %, mens anden akse enhed er i newton (N).**

For at være hel sikker på om der er / ikke er signifikant forskel på resultaterne opstilles hypotesen

$H_0$ : Peelstyrken(RH 30 %) = peelstyrken(RH 45 %) = peelstyrken(RH 60 %)

$H_1$ : En eller flere peelstyrker er ikke ens.

Via statgraphics 4.0 plus er P-værdien udregnet til 0,0058, hvilket betyder at  $H_0$  skal forkastes, og dermed skal  $H_1$  accepteres, hvilket betyder, at det kan dokumenteres, at den relative fugtighed i rummet hvor primeren påføres har betydning for peelstyrken.

## 7 Atomic Force Microscopy

Formålet med Atomic Force Microscopy (AFM) er at analysere evt. variationer i aluminiumlegeringen, primeren samt epoxylimen. Ligeledes vil der blive foretaget analyser af rugheden. For teori omkring Atomic Force Microscopy (AFM) se Appendiks G – Atomic Force Microscopy.

### 7.1 Udvælgelse af emner til analyse

Efter trækprøvning af emnerne viste det sig, at følgende emner havde et vedhæftningsproblem:

8, 11, 12, 16, 20, 25, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 46, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 59 og 60

Ud fra overstående liste kan det ses, at dobbeltbestemmelserne stort set stemmer overens. Ligeledes viser listen, at emnerne som har fået lavest tid i renseskallerne ikke er repræsenteret i samme mængde som de emner der er fået normal eller længere tid i renseskallerne, se Tabel 12.

**Tabel 12. Statistik over antallet af emner med vedhæftningsfejl som funktion af opholdstid i renseskallet.**

<b>Badtid</b>	<b>% emner med vedhæftningsfejl</b>
Lav	$5/20 \cdot 100 = 25 \%$
Normal	$13/19 \cdot 100 = 68,42 \%$
Høj	$16/21 \cdot 100 = 76,19 \%$

Grundet at der ikke er tid til at analysere alle emnerne med AFM, har det været nødvendigt at udvælge emner. Idet emnerne skal overholde et styrkekrav på 880 N ved peel trækprøvning, er emnerne blevet udvalgt på baggrund af styrke frem for overfladespænding. Eftersom de udvalgte emner skal repræsentere det totale antal af emner, er emnerne blevet udvalgt på baggrund af de statistiske beregninger.

Ifølge de statistiske beregninger opnås der højeste styrke, hvis badtid er på højt niveau, tiden mellem rensning og påført primer er 1,5 til 3 timer, og den relative fugtighed er på højt niveau. Det er derfor valgt at benævne disse niveauer med bogstavet H, for høj styrke, mens de resterende niveauer for de andre faktorer er benævnt L, for lav styrke. Herved kan emnerne opdeles i følgende grupper, se Tabel 13.

**Tabel 13. Første reducere af emner med vedhæftningsproblem.**

<b>Kode</b>	<b>Emne nr.</b>
LHH	8, 11, 12
LLH	16, 20
LLH	25, 35, 36, 39

LHH	27, 28, 31, 32
LLL	29
LHL	33, 34, 37, 38
HLH	40, 43, 44, 55, 56, 59, 60
HHL	45, 46, 49, 50 53, 54
HHH	51, 52
HLL	57

For yderligere at reducere antallet af emner, der skal analyseres via AFM, er det valgt at se bort fra badtiden, og således samle emner med ens kode for tid mellem rensning og påført primer samt RH. Det er dog valgt at holde emnerne 8, 11, 12 samt 16 og 20 udenfor sammenlægningen. Årsagen hertil er, at emner med lav badtid har lavere antal emner med vedhæftningsproblem. Herved opnås følgende grupperinger, se Tabel 14.

**Tabel 14. Anden reducere af emner med vedhæftningsproblemet til AFM analyse.**

<b>Kode</b>	<b>Emne nr.</b>
LHH	8, 11, 12
LLH	16, 20
HH	27, 28, 31, 32, 51, 52
LL	29, 45, 46, 49, 50, 53, 54
HL	33, 34, 37, 38, 57
LH	25, 35, 36, 39, 43, 44, 55, 56, 59, 60

Idet der nu kun er seks grupper tilbage udvælges et emner for hver gruppe. Emnerne er herved blevet udvalgt ud fra deres kombinationskode, herved er følgende emner blevet udvalgt.

11 (LHH), 16 (LLH), 51 (HHH), 45 (HHL), 34 (LLL), 39 (LLH)

## **7.2 Resultater**

Resultatet af analysen af de seks udvalgte emner var, at det ikke var muligt at se nogle variationer i aluminiumpladerne, primeren og epoxylimen på emnerne, hvor der var vedhæftnings problem i forhold til, hvor limningen holdt. Om årsagen til det er, at der blev benyttet en nål, som ikke var beregnet til materialerne vides ikke.

Analyserne afkræftede dog at kobberlegeringen ikke er homogen, da AFM og lys mikroskopi analyserne viste at kobberpartiklerne er homogen fordelt. Analyserne viste også at kobberlegeringen ikke beskytter mod rust (oxidation), og at oxidationen sker i grænseområdet mellem kobberpartikler og aluminium.

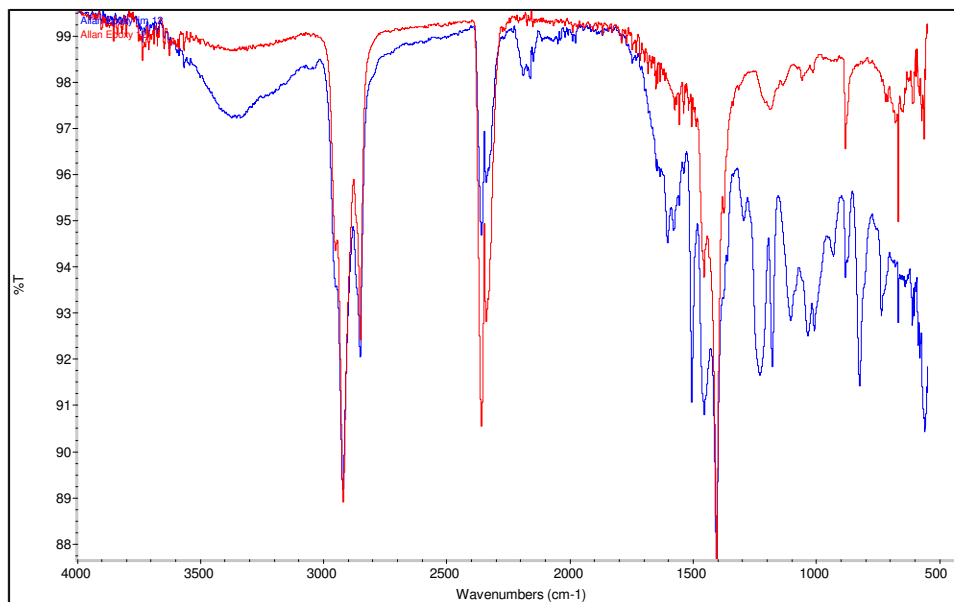
Det var ikke muligt at måle tykkelsen af primeren under AFM analysen. Om årsagen til det er, at nålen ikke var beregnet til formålet vides ikke.

## 8 IR analyse af vedhæftningsproblemet

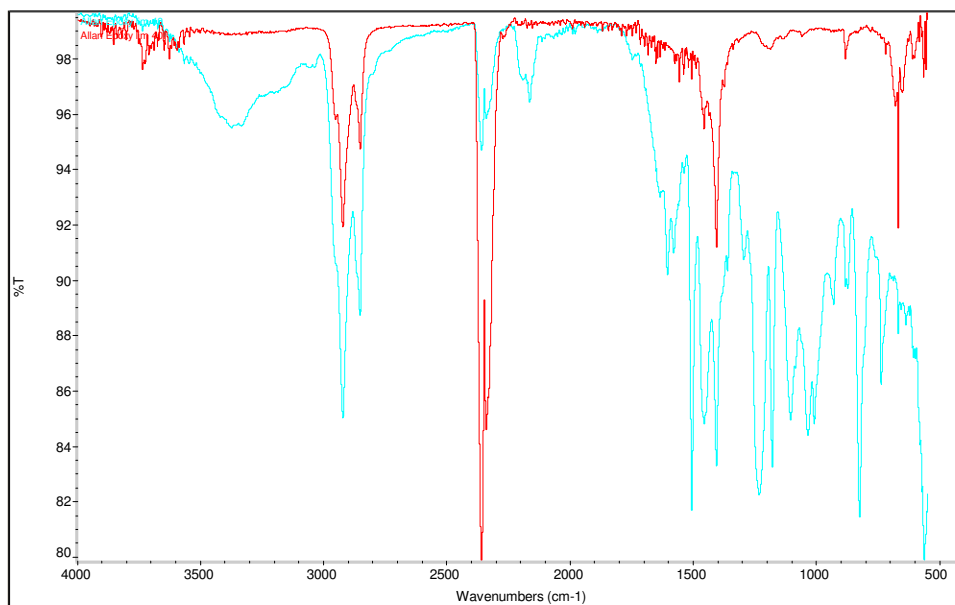
Formålet med IR analysen er at undersøge om der er forskel i epoxy limens kædestruktur der, hvor den er sluppet i forhold til, hvor der ikke er noget vedhæftnings problem.

### IR analyse

Efter udførelse af et par IR scan stod de klart, at det ikke var muligt at få prøven til at slutte tæt, hvilket resulterede i for højt støjniveau fra IR apparatet. Problemet er peaket ved  $2350\text{ cm}^{-1}$ , som stammer fra IR apparatet. Eksempler på problemet med støjniveauet fra IR apparatet er givet i Figur 34 og Figur 35



**Figur 34. IR spektrummet af sandwich konstruktion 12. Rød kurve er IR scan epoxy lim, som er sluppet ved aluminiumpladen, mens blå kurve er for epoxy lim, der er gået i limningen.**



**Figur 35. IR spektrummet af sandwich konstruktion 12. Rød kurve er IR scan epoxy lim, som er sluppet ved aluminiumpladen, mens cyan kurven er for epoxy lim, der er gået i limningen.**

## 9 Ny forsøgsplan

På baggrund af resultaterne fra den første forsøgsplan blev der opstillet en ny forsøgsplan for at analysere tendenserne i den første nærmere.

I den nye forsøgsplan er det blevet valgt at fokusere på peelstyrken frem for overfladespændingen af aluminiumplader. Grunden hertil er, at resultaterne af overfladespændingsanalysen viste, at hovedparten af pladerne havde en overfladespænding på omkring 39,5 dynes/cm. En anden grund til fokuseringen på peelstyrken er, at peelstyrken skal overholde en styrke på min 880 N.

Den nye forsøgsplan fokuserer mere på tiden mellem rensning af aluminiumpladerne og påført primer, samt den relative fugtighed. Idet der var overensstemmelse mellem hovedparten af dobbeltbestemmelserne er det blevet valgt at fjerne dobbeltbestemmelsen til fordel for udvidelse af forsøgsplanen.

Der er igen valgt at fokusere på de samme tre parametre: badtid, tiden mellem rensning af aluminiumpladerne og påført primer samt den relative fugtighed i rummet.

### **Kar A7**

I stedet for at variere alle kartider i forhold til hinanden, er det blevet valgt udelukkende at fokusere på tiden i kar nr. A7, hvor der foregår en FPL ætsning af aluminiumpladerne. Grunden til at det udelukket er valgt at fokusere på FPL ætsningen er, at det vurderes, at det kar har størst betydning for styrken ved peel trækprøvningen.

Det vælges derfor at fastholde undersøgelsen af badtid for kar A7 på tre niveauer (5 min, 12,5 min og 20 min). Det er valgt at benytte den midterste intervalltid for de øvrige kar.

### **Primertid**

Idet resultaterne fra den første forsøgsplan viste, at der blev opnået højst styrke ved at påføre primeren mellem 1½ og 3 timer efter rensning, er det blevet valgt at fokusere mere på tiden op til 1½ time. Af denne grund er det valgt at udvide tiden mellem rensning og påføringen af primer til seks niveauer (15 min, 30 min, 1 time, 1½ time, 3 timer og 6 timer).

### **Relativ fugtighed**

Grundet at resultaterne i forsøgsplan 1 viser, at en høj relativ fugtighed i rummet resulterer i en peel, er det blevet valgt at udvide forsøgsplanen til tre niveauer (30 %, 45 % og 60 %).



## 9.1 Forsøgsplan

Ud fra de valgte niveauer er der opstillet en forsøgsplan med 54 emner, se Tabel 15

Tabel 15. Ny statistisk forsøgsplan.

Nr.	Bad tid Kar A7 [min]	Tid mellem rensning og påføring af primer		Relativ Fugtighed [%]
			[min]	
1	5		15	30
2	5		15	45
3	5		15	60
4	5		30	30
5	5		30	45
6	5		30	60
7	5		60	30
8	5		60	45
9	5		60	60
10	5		90	30
11	5		90	45
12	5		90	60
13	5		180	30
14	5		180	45
15	5		180	60
16	5		360	30
17	5		360	45
18	5		360	60
21	12,5		15	30
22	12,5		15	45
23	12,5		15	60
24	12,5		30	30
25	12,5		30	45
26	12,5		30	60
27	12,5		60	30
28	12,5		60	45
29	12,5		60	60
30	12,5		90	30
31	12,5		90	45
32	12,5		90	60
33	12,5		180	30
34	12,5		180	45
35	12,5		180	60
36	12,5		360	30
37	12,5		360	45
38	12,5		360	60
41	20		15	30
42	20		15	45
43	20		15	60
44	20		30	30
45	20		30	45
46	20		30	60
47	20		60	30

48	20	60	45
49	20	60	60
50	20	90	30
51	20	90	45
52	20	90	60
53	20	180	30
54	20	180	45
55	20	180	60
56	20	360	30
57	20	360	45
58	20	360	60

## 9.2 Statistiske beregninger af peelstyrken

Ligesom ved sidste forsøgsplan undersøges det, hvordan opholdstiden i kar A7, tiden mellem rensning og påføring af primer samt relative fugtighed påvirker peelstyrken. Samtidig undersøges om de nævnte faktorer vekselvirker med hinanden.

### Flersidet varians analyse

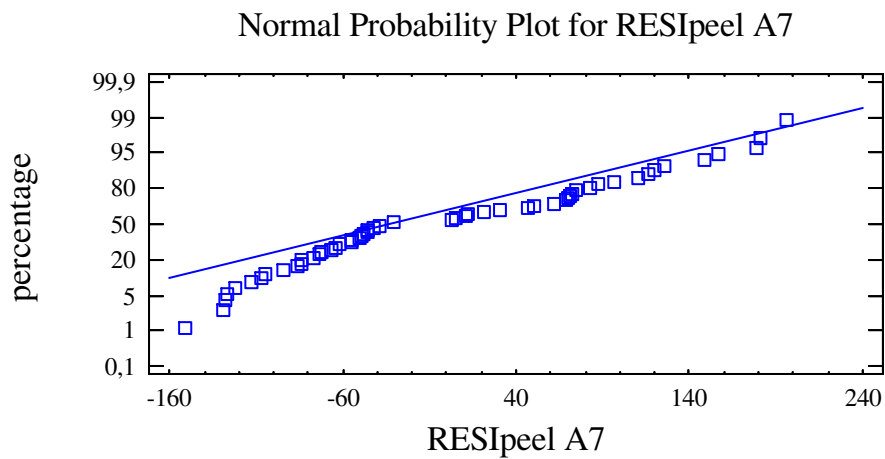
For at undersøge om der forekommer vekselvirkninger mellem de forskellige faktorer benyttes programmet stagraphics 4,0 plus. Fra programmet opnås følgende anova tabel, se Figur 36

Analysis of Variance for Peel - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Kar A7	3951,73	2	1975,86		
B:Primertid	27320,1	5	5464,02		
C:RH	324071,0	2	162036,0		
INTERACTIONS					
AB	22251,9	10	2225,19		
AC	6443,06	4	1610,76		
BC	15666,3	10	1566,63		
ABC	73015,0	20	3650,75		
RESIDUAL	0,0	0			
TOTAL (CORRECTED)	472719,0	53			
All F-ratios are based on the residual mean square error.					

**Figur 36. Anova tabel over vekselvirkninger mellem faktorerne.**

Idet der ikke er nogen rest tilbage til de videre beregninger vælges det, at fjerne trefaktor vekselvirkninger, grundet at der arbejdes efter princippet simpel muligst model. Før det i midlertidig er muligt at benytte resten, skal resten testes for normalfordeling, varians homogenitet samt statistisk uafhængighed for hver af de tre faktorer.

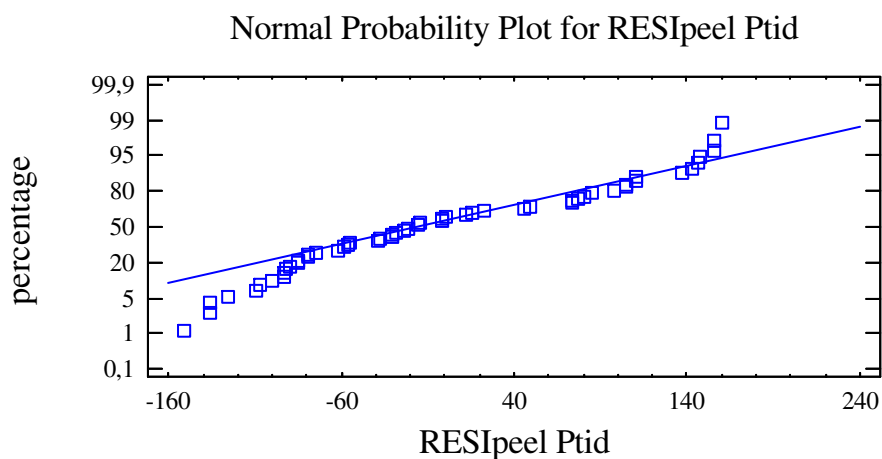
Først testes for normal fordeling. Normalfordelingsplottet for kar A7 er givet i Figur 37.



**Figur 37. Normalfordelingsplot for opholdstiden i kar A7.**

Figur 37 viser, at residualerne tilnærmelsesvis følger en normal fordeling.

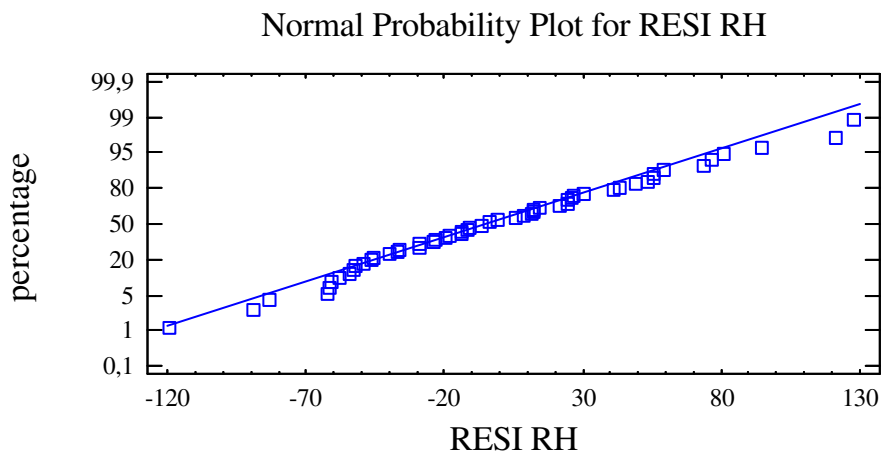
Normalfordelingsplottet for tiden mellem rensning og påføring af primer er givet i Figur 38



**Figur 38. Normalfordelingsplot for tiden mellem rensning og påføring af primer.**

Figur 38 viser, at residualerne tilnærmelsesvis følger en normal fordeling.

Normalfordelingsplotter for den relative fugtighed er givet i Figur 23



**Figur 39. Normalfordelingsplot for den relative fugtighed.**

Figur 23 viser, at residualerne følger en normal fordeling.

Nu testes for varianshomogenitet via Bartlett's test.

Via statgraphics er P-værdien for varianshomogeniteten mellem peelstyrken og opholdstiden i kar A7 beregnet til 0,72, se Figur 24

```
Variance Check

Cochran's C test: 0,373826   P-Value = 0,959046
Bartlett's test: 1,01313   P-Value = 0,723137
Hartley's test: 1,43423
```

**Figur 40. Varianshomogenitet test for sammenhængen mellem peelstyrken og opholdstiden i kar A7. Bartlett's test er beregnet til 0,72, hvorved der er varianshomogenitet.**

hvilket er over 5 %. Det betyder, at der forekommer varianshomogenitet.

Via statgraphics er P-værdien for varianshomogeniteten mellem peelstyrken samt tiden mellem rensning og påføring af primer beregnet til 0,94, se Figur 25

```
Variance Check

Cochran's C test: 0,224232   P-Value = 1,0
Bartlett's test: 1,02764   P-Value = 0,940199
Hartley's test: 2,12899
```

**Figur 41. Varianshomogenitet test for sammenhængen mellem peelstyrken samt tiden mellem rensning og påføring af primer. Bartlett's test er beregnet til 0,94, hvorved der er varianshomogenitet.**

hvilket er over 5 %. Det betyder, at der forekommer varianshomogenitet.

Via statgraphics er P-værdien for varianshomogeniteten mellem peelstyrken og den relative fugtighed hvor der primes beregnet til 0,54, se Figur 26

#### Variance Check

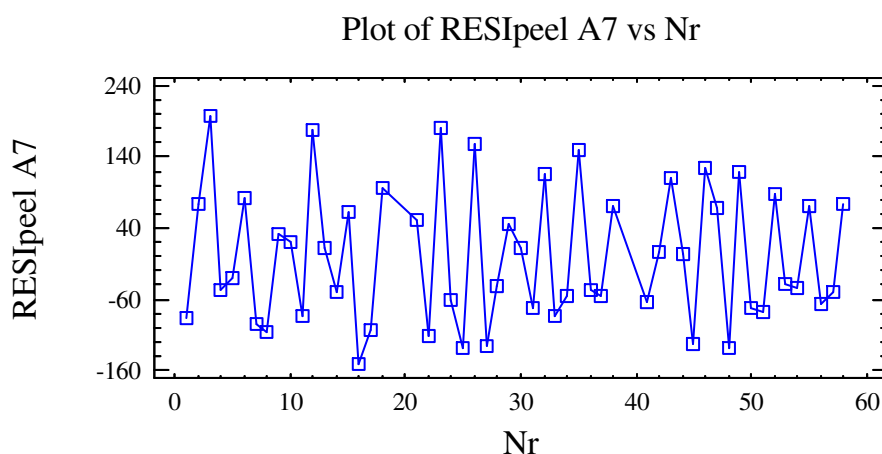
Cochran's C test: 0,442191    P-Value = 0,371171  
Bartlett's test: 1,02534    P-Value = 0,536902  
Hartley's test: 1,6407

**Figur 42. Varianshomogenitet test for sammenhængen mellem peelstyrken og den relative fugtighed i rummet hvor der påføres primer. Bartlett's test er beregnet til 0,54, hvorved der er varianshomogenitet.**

hvilket er over 5 %. Det betyder, at der forekommer varianshomogenitet.

Til sidst testes for statistisk uafhængighed.

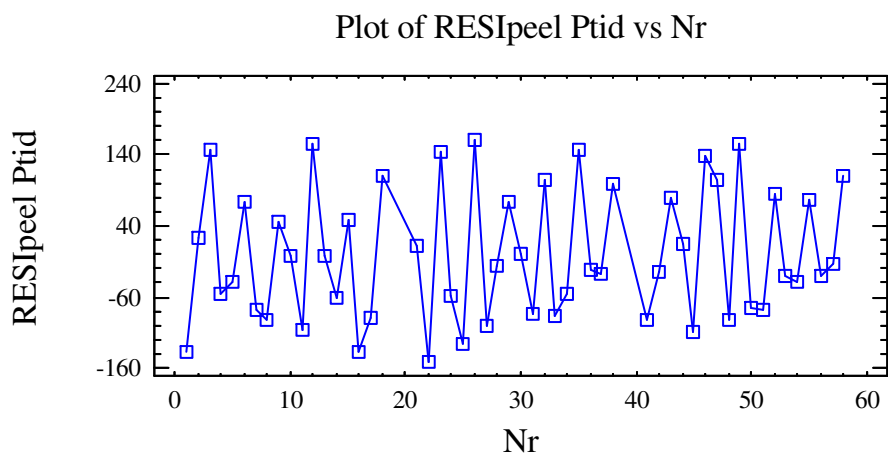
Figur 27 viser test af statistisk uafhængighed for parameteren: opholdstid i kar A7.



**Figur 43. Test af statistisk uafhængighed for parameteren opholdstid i kar A7.**

Af Figur 27 ses det, at der forekommer statistisk uafhængighed.

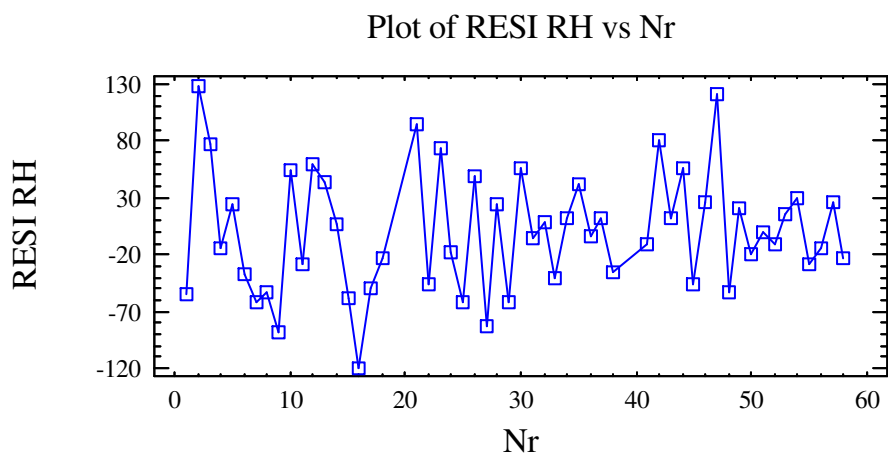
Figur 28 viser test af statistisk uafhængighed for parameteren: tid mellem rensning og påføring af primer.



**Figur 44. Test af statistisk uafhængighed for parameteren: tid mellem rensning og påføring af primer.**

Af Figur 28 ses det, at der forekommer statistisk uafhængighed.

Figur 29 viser test af statistisk uafhængighed af parameteren: relativ fugtighed i rummet



**Figur 45. Test af statistisk uafhængighed for parameteren: relativ fugtighed i rummet.**

Af Figur 29 ses det, at der forekommer statistisk uafhængighed.

Da alle parametre har opfyldt de tre kriterier for at fjerne resten gøres dette. Herved opnås følgende anova table, se Figur 46

Analysis of Variance for Peel - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Kar A7	3951,73	2	1975,86	0,54	0,5903
B:Primertid	27320,1	5	5464,02	1,50	0,2353
C:RH	324071,0	2	162036,0	44,38	0,0000
INTERACTIONS					
AB	22251,9	10	2225,19	0,61	0,7880
AC	6443,06	4	1610,76	0,44	0,7774
BC	15666,3	10	1566,63	0,43	0,9151
RESIDUAL	73015,0	20	3650,75		
TOTAL (CORRECTED)	472719,0	53			

All F-ratios are based on the residual mean square error.

**Figur 46. Anova tabel efter fjernelse af trefaktor vekselvirkninger.**

Af Figur 46 ses det, at alle tofaktor vekselvirkningerne har P-værdier over 5 %, hvilket betyder at de ikke er signifikante. Tofaktor vekselvirkninger fjernes derfor, herved fremkommer en ny anova tabel, se Figur 47

Analysis of Variance for Peel - Type III Sums of Squares					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:Kar A7	3951,73	2	1975,86	0,74	0,4826
B:Primertid	27320,1	5	5464,02	2,05	0,0903
C:RH	324071,0	2	162036,0	60,74	0,0000
RESIDUAL	117376,0	44	2667,64		
TOTAL (CORRECTED)	472719,0	53			

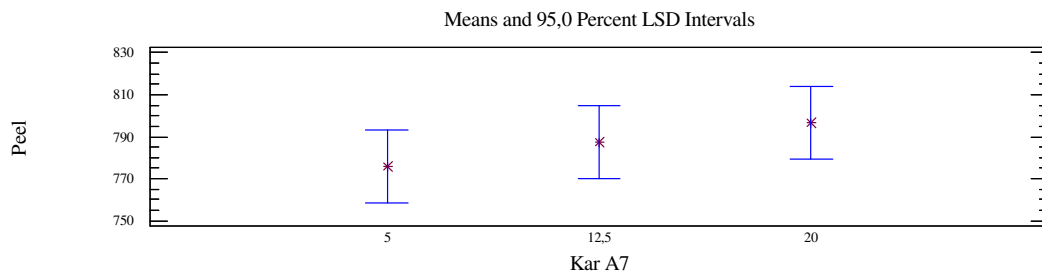
All F-ratios are based on the residual mean square error.

**Figur 47. Anova tabel efter fjernelse af tre og to faktor vekselvirkninger.**

Idet der ifølge de statistiske beregninger ikke forekommer nogle vekselvirkninger analyseres de enkelte faktorer selvstændigt.

### Opholdstid i Kar A7

Fra 95 % konfidensintervallet på Figur 31 ses det, er at der overlap mellem alle de forskellige konfidensintervaller, hvilket betyder, at der ikke er signifikant forskel mellem de forskellige behandlinger.



**Figur 48. 95 % konfidensinterval over sammenhængen mellem peelstyrken og opholdstiden i kar A7. Enheden på første akse er min, mens anden akse enheds er i newton (N).**

For at være hel sikker på om der er / ikke er signifikant forskel på resultaterne opstilles hypotesen

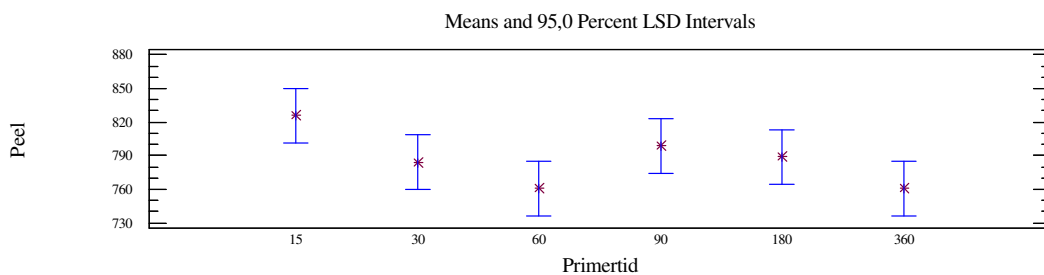
$H_0$ : Peelstyrken(Kar A7) = peelstyrken(Kar A7) = peelstyrken(Kar A7)

$H_1$ : En eller flere peelstyrker er ikke ens.

Via statgraphics 4.0 plus er P-værdien udregnet til 0,4826, hvilket betyder at  $H_0$  skal accepteres, og dermed skal  $H_1$  forkastes, hvilket betyder, at der ikke kan dokumenteres, at de forskellige opholdstider i kar A7 giver forskellig peelstyrken.

### Primertid

Fra 95 % konfidensintervallet på Figur 32 ses det, er at der overlap mellem alle de forskellige konfidensintervaller, hvilket betyder, at der ikke er signifikant forskel mellem de forskellige behandlinger.



**Figur 49. 95 % konfidensinterval over sammenhængen mellem peelstyrken samt tiden mellem rensning og pålægning af primer. Enheden på første akse er min, mens anden aksens enhed er i newton (N).**

For at være hel sikker på om der er / ikke er signifikant forskel på resultaterne opstilles hypotesen

$H_0$ : Peelstyrken(primertid 15) = peelstyrken(primertid 30) = peelstyrken(primertid 60) = peelstyrken(primertid 90) = peelstyrken (primertid 180) = peelstyrken (primertid 360)

$H_1$ : En eller flere Peelstyrken er ikke ens.

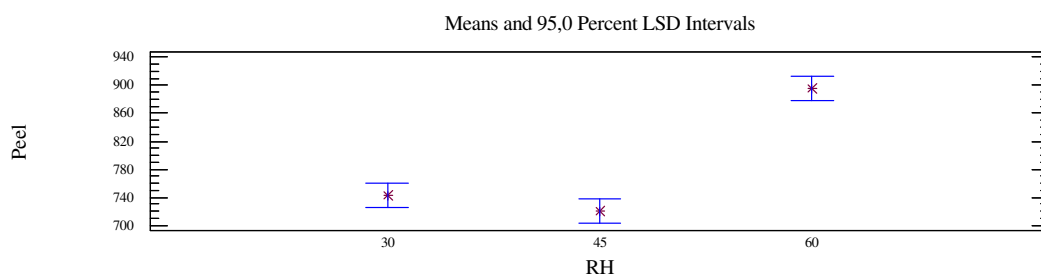


Via statgraphics 4.0 plus er P-værdien udregnet til 0,0903 hvilket betyder at  $H_0$  skal accepteres, og dermed skal  $H_1$  forkastes, hvilket betyder, at der ikke kan dokumenteres, at de forskellige tider mellem rensning og påføring af primer resulterer i forskellig peelstyrke.

Grundet at p værdien ikke ligger meget over 0,05, er det ikke fuldstændig sikkert, at der ikke er forskel i behandlingerne.

### Relativ fugtighed

Fra 95 % konfidensintervallet på Figur 50 ses det, at der ikke er overlap mellem de alle forskellige konfidensintervaller, hvilket betyder, at der er signifikant forskel mellem de forskellige behandlinger.



**Figur 50. 95 % konfidensinterval over sammenhængen mellem peelstyrken samt den relative fugtighed i rummet. Enheden på første aksens er %, mens anden aksens enhed er i newton (N).**

For at være hel sikker på om der er / ikke er signifikant forskel på resultaterne opstilles hypotesen

$H_0$ : Peelstyrken(RH 30 %) = peelstyrken(RH 45 %) = peelstyrken(RH 60 %)

$H_1$ : En eller flere peelstyrker er ikke ens.

Via statgraphics 4.0 plus er P-værdien udregnet til 0,0000, hvilket betyder at  $H_0$  skal forkastes, og dermed skal  $H_1$  accepteres, hvilket betyder, at det kan dokumenteres, at den relative fugtighed i rummet før påføring af primer har betydning for peelstyrken.

## 9.3 Vedhæftningsproblem kontra Kar A7

Idet forrige set sandwich konstruktioner viste en tendens til, at emner som havde en lav opholdstid i renseskallerne havde mindre tendens vedhæftningsproblem analyseres de nye emner for at se om tendensen er den samme, se Tabel 16

**Tabel 16. Statistik over antallet af emner med vedhæftningsfejl som funktion af opholdstid i rensekarret.**

<b>Badtid</b>	<b>% emner med vedhæftningsfejl</b>
Lav	$17/18 \cdot 100 \% = 94,44\%$
Normal	$16/18 \cdot 100 = 88,89 \%$
Høj	$14/18 \cdot 100 = 77,78 \%$

Resultaterne fra Tabel 16 viser, at tendensen fra forrige forsøg ikke holder stik. Idet aluminiumpladerne med lavest opholdstid i kar A7 har den højeste fejlrate.

Hvis emnerne opdeles i fem kategorier efter, hvor stort vedhæftningsproblemet ser opdelingen således ud

**Tabel 17. Opdeling af emner efter graden af vedhæftningsproblem. Karakter 1 angiver ingen vedhæftningsproblem. Karakteren 5 angiver større sammenhængende områder med vedhæftningsproblemet.**

<b>Karakter</b>	<b>Emne numre</b>
1	1, 24, 34, 44, 48, 54, 57
2	3, 9, 10, 11, 21, 22 , 23, 27, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 41, 42, 47, 51, 58
3	5, 13, 14, 38, 43, 45, 46, 49, 50, 52 , 55
4	2, 8 12, 17, 18, 26, 37
5	6, 7, 15 ,16

Fra Tabel 17 ses det karakter fem udelukkende er givet til emner med kort opholdstid i kar A7. Ved at kikke på de givne karakter fire og fem er de givne karakterer kun blevet tildelt et emne, nr. 37, med høj opholdstid i kar A7.

## 10 Diskussion

HSP undersøgelsen af primer, uhærdet og hærdet epoxylim viste, at materialerne er forenelige. Der må dog antages at være nogen usikkerhed på de fundne parametre, idet der er tale om visuel bedømmelse, som er personafhængig.

For primerens vedkommende var det svært at vurdere om der var interaktion, opløst materiale eller om der ikke skete noget. Årsagen hertil er, at primeren består af flere faser, grundet sit indhold af 10 % faste partikler, hvilket medførte, at de forskellige dele af primeren delte sig i forskellige lag ved kontakt med HSP kemikalierne.

For den uhærdet epoxy lims vedkommende var problemet, at næsten samtlige kemikalier opløste den røde farve, som epoxy limen indeholdt. Der var dog forskel på, hvordan de enkelte kemikalier påvirkede fibrene i epoxy limen, idet nogle HSP kemikalier næsten var i stand til at opløse fibrene, mens andre kun kunne befugte fibrene.

Ved undersøgelse af HSP for den hærdede epoxylimmed primer var resultatet, at samtlige HSP kemikalier på en eller anden måde reagerede eller interagerede med den hærdede epoxy, fordi samtlige samt lige epoxy prøver steg i vægt.

Hvad årsagen var til, at primeren opløste det plast som var lagt ud i stinkskalet som beskyttelse anden gang vides ikke. En mulig forklaring kan være, at der forekommer variationer i de forskellige batch. Det vil derfor være en mulighed at lave analyser på primeren med henblik på at bestemme om primeren varierer fra batch til batch som terma modtaget. En anden mulig forklaring kan være, at der er variationer i folie, som blev brugt til afdækning, og at problemet således ikke kan relateres til primeren.

DSC og IR undersøgelserne af de 12 sandwich konstruktioner, der fik for meget varme, var at der ikke kunne konkluderes nogen ændring efter den længere hærkning. Dermed er det ikke helt sikkert, at andre analyser ikke vil kunne fastslå evt. ændringer. Af denne årsag vil der altid være en vis tvivl, om den ekstra hærkning har ført til ændringer.

Under fremstilling af sandwich konstruktionerne blev det bemærket, at der var problemet med fremstillingen, hvis temperaturen var omkring de 20 °C, idet epoxy limen ikke klæbede optimalt til coren. Ved at udføre samling af sandwich konstruktioner på forskellige tidspunkter af dagen viste undersøgelser at ca. 29 °C var den optimale rumtemperatur at samle sandwich konstruktionerne i ifølge forfatterens egen mening.

De statistiske beregninger af de to sæt fremstillede sandwich konstruktioner viste begge, at styrken stiger med forøgelse af den relative fugtighed i rummet, hvor primeren påføres. For at være sikker på, at tendensen holder vil det være en fordel at fremstille nogle sandwich konstruktioner oppe ved Terma ved højere fugtighed inden der foretages ændringer i produktionen af winglets.

Fremstillingen af sandwich konstruktionerne har heller ikke vist, om der findes en optimal luftfugtighed over eller under de 60 %, som er den maksimale luftfugtighed, hvor der er fremstillet sandwich konstruktioner. Af den grund vil det være en fordel et fremstille flere sandwich konstruktioner over og under de 60 % for at finde et optimum.

En mulig forklaring på at peelstyrken stiger ved højere fugtighed kan være, at der foregår nogle kemiske reaktioner på overfladen, der fremmer bindingsstyrken.

For at lave en nærmere undersøgelse er evt. variationer af aluminiumlegeringen og epoxylimen, vil der være optimalt et fremskaffe en anden nål til AFM apparatet, der er beregnet til måling af de to materialer.

Grundet støj problemet ved IR målingerne var muligt det ikke at måle om der var forskel i epoxylimen, hvor epoxylimen var sluppet i forhold til steder uden vedhæftningsproblemer. Derfor er det stadigvæk ikke udelukket, at der kan forekomme variationer epoxy limen, som er en medvirkende årsag til vedhæftningsproblemet.

I forbindelse med sammenligning af opholdstiden i de enkelte kar / kar A7 skal der tages højde for, at der ved det sidste forsøg kun er ændret på opholdstiden i kar A7. Der skal derfor tages forhold for, at de andre kar har større betydning ind først antaget, og at der således forefindes vekselvirkninger mellem de enkelte kar.

## 11 Konklusion

Ud fra de udførte forsøg har det ikke været mulig at finde en direkte sammenhæng mellem de tre undersøgte faktorer opholdstid i renseskallerne, tiden mellem rensning og påføring af primer, samt den relative fugtighed i rummet og vedhæftningsproblemet.

De statistiske beregninger af fuldfaktor viste, at der ikke var grundlag for at opstille GLM (Global Linear Models) modeller, fordi de statistiske beregninger viste, at der ikke forekom vekselvirkninger mellem de enkelte faktorer og overfladespændingen af aluminiumpladerne eller peelstyrken.

Resultaterne er overfladespændingsmålingerne vist dog, at der forekommer variationer indenfor de enkelte plader. Resultatet kunne dog ikke relateres til variationer i aluminiumlegeringen, idet AFM og lysmikroskopi undersøgelserne vis, at legeringen var homogen fordelt.

Selvom der ikke kunne dokumenteres nogen vekselvirkninger mellem de tre faktorer og peelstyrken viste resultaterne fra trækprøvningen, at der var en markant sammenhæng mellem peelstyrken og den relative fugtighed i rummet før påføring af primer. De udførte forsøg viste, at en højere fugtighed gav en højere peelstyrke.

Bestemmelsen af Hansen opløselighedsparametre (HSP) viste, at primer og epoxylimen er forenelige, hvorved det ikke kan dokumenteres at ikke forenelige HSP er årsag til vedhæftningsproblemet.

Atomic Force Microscopy (AFM) og lysmikroskop undersøgelsen af kobberlegeringen viste, at legeringen var homogen fordelt, og at vedhæftningsproblemet således ikke kunne relateres til variationer i legeringen.

IR undersøgelserne kunne ikke fastlægge nogen sammenhæng mellem ophærdningsprocessen og vedhæftningsproblemet.

## 12 Perspektivering

Idet det ikke har været mulig at relatere de tre faktorer opholdstid i rensekarrerne, tiden mellem rensning og påføring af primer, samt den relative fugtighed i rummet med vedhæftningsproblemet anbefales det, at de opnåede resultater benyttes til at optimere peelstyrken således, at Terma er sikker på at opnå den maksimale styrke på emnerne.

På den måde løber Terma en mindre risiko i tilfælde af emner med større eller mindre vedhæftningsproblemer idet, der så er større sikkerhed for at emnet overholder peelstyrkekravet på 880 N.

Grundet at det ikke kunne lade sig gøre at lave IR undersøgelser der hvor epoxy limen havde sluppet aluminiumpladen, og hvor der ikke var problemer, anbefales prøve at benytte et andet IR apparat. Eller finde en anden analyse metode til at fastlægge om epoxy limen er anderledes i nogle områder.

Grundet at primeren indeholder 10 % faste partikler som bundfælder ved tilstand, anbefales det at lave en nærmere af betydningen af variationer mængden af faste partikler, der påføres et bestemt område for at undersøge om antallet af faste partikler pr areal har relation til vedhæftningsproblemet. Samtiden vil der opnås information om primeren indflydelse på peelstyrken. Herved har Terma mulighed for at finde information om det er muligt at optimere brugen af primer.

Idet de indtil videre undersøgelser ikke kan fastlægge årsagen til vedhæftningsproblemet vil det være relevant at tilrette de nærmere undersøgelser med henblik på epoxy limen. Især vil det være relevant at undersøge om ophærdningen af epoxy limen foregår ensartet. Det vil dog kræve, at der kan laves IR målinger uden støjsignaler.

For at opnå det størst mulige udbytte af AFM analyserne, anbefales det at anskaffe en / flere nåle, der er beregnet til at scanne materialer som aluminiumlegeringer, primer og epoxylin. Om nye nåle vil medføre bedre resultater vides ikke, idet det kan være, at de allerede opnåede resultater kan være de eneste resultater det er muligt at fremskaffe via AFM analysen.

For at komme nærmere en løsning af vedhæftningsproblemet vil det være en mulighed at lave kemometrisk modeller. Grundet til det er, at kemometriske modeller både kan benyttes til at forudsige et resultat, samtidig med at modellerne er bedre forudsige, hvordan afhængige parametre og faktorer påvirker hinanden både forstærkende og formindskede effekt. En ulempe ved at lave kemometriske modeller er, at de kræver et større data grundlag end det, der er benyttet her i rapporten til statiske beregninger. Det betyder, at højst sandsynlig vil påvirke Terma's arbejdsgang i den tid det tager at opsamle data nok til opstilling er modellerne. For at modellerne er virker bedst mulig kræver det, at modellerne indeholder alle minimum og maksimum værdier der kan forekomme. Udover at der skal opsamles data på opstilling af modellerne, skal der også opstilles et data tests æt til testning af modellen.

## 13 Kildeliste

### Bøger

[B1]

Vogel Conrad, Juhl Celia, Maahn Ernest  
Metallurgi for ingeniører 9 udgave  
Polyteknisk Forlag  
Denmark 2001  
ISBN 87-502-0930-2

[B2]

Pizzi A., Mittal K. L.  
Handbook of Adhesive Technology, second edition, revised and Expanded  
Marcel Dekker, Inc  
United States of America 2003  
ISBN 0-8247-0986-1

[B3]

Charles M. Hansen  
Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook  
CRC press LLC  
United state America, 2007  
ISBN-13 978-0-8493-7248-3

[B4]

Petrie Edward M.  
Handbook of Adhesives and Sealents  
R. R. Donnelley & Sons company  
United states of America 2000  
ISBN 0-07-049888-1

[B5]

Sandler Stanley I.  
Chemical, biochemical, and Engineering Thermodynamics fourth edition  
John Wiley & Sons, Inc  
United State of America, 2006  
ISBN-13 978-0-471-66174-0

[B6]

Materialeteknologi, samlingsprocesser og –metoder  
Samlingsprocesser – Metaller  
Limningsteknik for metaller

[B7]

Walpole Ronald E., Myers Raumond H., Myers Sharon L., YE Keying  
Probability & Statitics for Engineers & Scientists 7<sup>th</sup>  
Prentice Hall  
United states of America 2002  
ISBN 0-13-098469-8

[B8]

Bouglas, Skoog A., and Donald M. West.  
Principles of instrumental Analysis,  
Saunders College/holt, Rinehartand Winston  
Japan 1981,  
ISBN 4-8337-0003-4

### **Artikler**

[A1]

Storm Birgit Kjærside  
Adhesive bonding

[A2]

*Sergei N. Magonov and Darrell H. Reneker*  
CHARACTERIZATION OF POLYMER SURFACES WITH ATOMIC FORCE  
MICROSCOPY  
Deutsche Forschungsgemeinschaft on 01/12/07.  
*Copyright 1997 by Annual Reviews*

### **Internet**

[I1]

Terma  
www.terma.com  
Besøgt d. 7/6-2008, Opdateret d. ?

[I2]

Storm Birgit Kjærside  
[http://www.aaue.dk/kemi/uk/poem/dk\\_index.htm](http://www.aaue.dk/kemi/uk/poem/dk_index.htm)  
Besøgt d. 4/6- 2008, Opdateret d. ?

### **Power Point**

[P1]

Storm Birgit Kjærside  
Tør du kører I en limet bil



# Appendiks





Appendiks A -	Overfladespænding.....	68
Appendiks B -	General overfladebehandling.....	70
Appendiks C -	Hansens Solubility Parameters .....	72
Appendiks D -	Limningsteori .....	77
Appendiks E -	Statistik Teori .....	86
Appendiks F -	Infrarød Teori .....	88
Appendiks G -	Atomic Force Mikroskopi .....	94

## Appendiks A - Overfladespænding

Følgende appendiks er skrevet for at give en forståelse af overfladespænding og dens betydning i en limningsproces. Appendikset beskæftiger sig både med overfladespænding af væsker og faste stoffer.

### A.1 Overfladespænding

For **væsker** gælder det at overfladespænding og overfladeenergi er det samme. Overfladeenergi måles i  $\text{mJ/m}^2$ , mens overfladespænding måles dynes/cm eller N/m. Overfladespændingen af væsker kan måles på forskellige måder. En metode er at bruge en Wihelmy plade eller en Nouy ring. Metoden virker ved at ringen/pladen nedsænkes i en væske indtil denne bryder væskens overflade. Herefter vil væsken kravle op ad pladen/ringen, og der måles herefter på væskens højde og kontaktvinkel med pladen/ringen. Værdierne benyttes herefter i ligninger til beregning af overfladespænding [B4].

En anden metode til måling af væskers overfladespændinger er drop weight/drop volume metoden. Her falder en dråbe fra en kalibreret kanyle, hvorefter kontaktvinklen mellem dråbe og overflade måles, når dråben rammer en overflade [B4].

For væsker med lav overfladespænding kan denne indirekte måles via kontaktvinkel-metoden. Metoden virker ved, at en dråbe placeres på en fast overflade. Det er her vigtigt, at den faste overflade er ren og støvfri, samt at dråben ikke er i stand til at reagere med overfladen. Efter anbringelsen af dråben, skal den ligge til dråben kommer i ligevægt med overfladen. Når ligevægten er indtrådt måles kontakt vinklen ( $\theta$ , theta) mellem dråben og overfladen med et goniometer [B4]. Herefter indsættes værdien i Ligning 1.

**Ligning 1.** Young's kræftbalance ligning mellem væske og fast stof [B4].

$$\gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

$\gamma_{LV}$  : væske-gas interfase tension.

$\theta$ : kontaktvinkel.

$\gamma_{SV}$  : fast stof-gas interfase tension.

$\gamma_{SL}$  : fast stof-væske tension

I forbindelse med Ligning 1 skal det bemærkes at værdien  $\gamma_{SV}$  er interface energien, og ikke den reelle overfladeenergi af det faste stof [B4]. Den matematiske sammenhæng mellem  $\gamma_{SV}$  og overfladeenergien ( $\gamma$ ) af det faste stof er givet i Ligning 2

**Ligning 2.** Matematisk sammenhæng mellem  $\gamma_{SV}$  og overfladeenergien ( $\gamma$ ) af det faste stof [B4].

$$\gamma_{SV} = \gamma - \pi_e$$

$\pi_e$  : konstant der angiver ligevægt spredningstrykket.

Konstanten  $\pi_e$  er en måling af den energi, som bliver frigivet i forbindelse med en adsorption af gas til overfladen af en gas, hvorved overfladeenergien falder [B4].

For **faste overflader** gælder det, at overfladespænding og overfladeenergi ikke er det samme, som det er tilfældet ved væsker. Grunden hertil er at overfladespændingen i et fast stof er meget større end overfladeenergien. Overfladespændingen af et fast stof måles næsten altid i nærheden af stoffets smeltepunkt [B4].

## Appendiks B - General overfladebehandling

Inden aluminium kan limes, skal der laves en forbehandling af metallet, for at hæve overfladespændingen. Årsagen til det er, at rent aluminium er meget reaktiv og reagere med fx vand og kuldioxid fra atmosfæren. Andre faktorer som kan sænke overfladespændingen er tilstedeværelse af fedtpletter og andre urenheder. For at hæve overfladespændingen af aluminium er det nødvendigt at lave en behandling af overfladen.

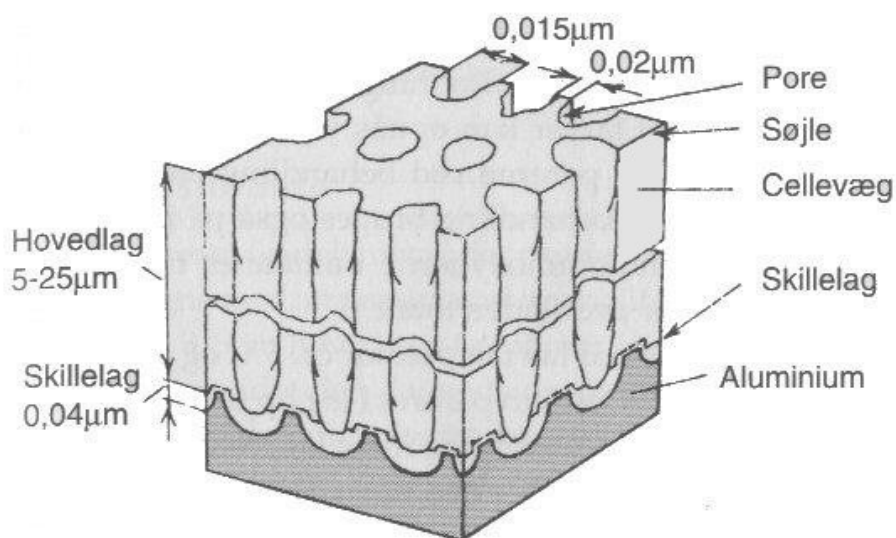
### B.1 Overflade behandling

Formålet med overfladebehandling af aluminium er at klargøre overfladen, så overfladen opnår en høj overfladespænding. Når metaloverflader behandles, kan dette gøres fysisk og kemisk.

Nogle kemiske metoder til at hæve materialets overfladespænding er:

**Affedtning:** Ved denne behandling benyttes organiske opløsningsmidler, eller rengøringsmidler (tensider) til at fjerne fedtstoffer fra materialets overflade [I2].

**Anodisering:** Denne behandling kan benyttes, hvorved oxidationslaget på aluminium øges. Det naturlige aluminiumoxydlag er 0,02-0,1  $\mu\text{m}$ . Ved anodisering dannes der et aluminiumoxydlag på 5-15 nm, og derudover et gennemgående lag med porer på ca. 15 nm [I2] [B1], se Figur 1



Figur 1. Dannet Aluminiumoxid efter anodisering [B1].

Massiv aluminiumoxyd har en hårdhed på HV2000, mens det porøse lag har en hårdhed over HV1000. Aluminiumoxydlaget har en god korrosionsbeskyttelse i væsker og luft, så længe pH ligger i området 4-8. Laget kendetegnes også ved at være slidfast, have høj

slidstyrke samt være en god forbehandling til maling, limning imprægnering med faste smøremidler og galvanisk påført metallag [B1].

Når oxydlaget dannes, vokser det vinkelret ud fra overfladen. Herved opnås en dårlig dækning af skarpe og udadgående hjørner. Oxydlaget har en ruhed på 0,5 µm. Ruheden afhænger ikke af forbehandlingen af aluminium. En ulempe ved aluminiumoxydlaget er, at det fylder  $\frac{1}{3}$  mere end ren aluminium. Herved opstår der trykspændinger i oxydlaget, mens der opstår trækspændinger i aluminiumlaget [B1].

Til denne proces kan der benyttes svovlsyre, fosfatsyre eller borsyre. Ved denne behandlingsform sker der en øgning af materialets porøsitet [I2].

**Bejdsning:** Ved denne proces fjernes fedtstoffer, olier og løst- og fastsiddende korrosionsprodukter fra metalliske overflader. Det gøres ved at benytte en natriumhydroxid (NaOH) blanding eller en vandig form for syreblanding. Når denne behandling er færdig, skal den anvendte syre/base neutraliseres [I2].

**Chromatering:** Her behandles materialet (metal) med chromater, hvilket medfører at metaloverfladen opnår et chromateringslag, hvilket sørger for at overfladen bliver fri for fedtstoffer samt at overfladen øges [I2].

**Phosphatering:** Ved denne behandling lægges metallet i et fosfatbad, hvorved der dannes en fosfatoverflade på materialet. Efter endt behandling skylles materialet med demineraliseret vand [I2].

**Coronabehandling:** Behandlingsform kan benyttes til at øge overfladespændingen af plastmaterialer. Det gøres ved, at plastmaterialet tilføres ozon under høj spænding, herved C-C bindingerne til carbonylgrupper [I2].

Der findes også nogle fysiske metoder til forøgelse af overfladearealet, herved sker der en større vedhæftning.

**Børstning:** Ved børstning fjernes løstsiddende partikler, men processen fjerner ikke olie og fedtstoffer. Ved børstning med stålborster vil der midlertidig ske en galvanisk korrosion pga. små stålstykker fra børsten afsættes i materialet [I2].

**CO<sub>2</sub> – blæsning:** Ved denne proces blæses emnet rent for snavs og korrosionsprodukter vha. CO<sub>2</sub>. Processen skal helst foregå lige før limningsprocessen, fordi de CO<sub>2</sub> blæste overflader er modtagelige for korrosionsprocesser [I2].

**Slibning:** Ved denne proces fjernes løstsiddende korrosionsprodukter, men ikke olier og fedtstoffer. Denne metode benyttes oftest sammen med andre behandlingsformer [I2].

**Sandblæsning:** Ved denne proces benyttes kloridfrit sand. Processen fjerner snavs, fedtstoffer, olier og korrosionsprodukter. Limningsprocessen bør helst foregå lige efter sandblæsningen, da overfladen er modtagelig overfor korrosionsprocesser [I2].

## Appendiks C - Hansens Solubility Parameters

Formålet med følgende appendiks er at give indsigt i de termodynamiske ligninger som ligger bag Hansen Solubility Parameters (HSP).

### C.1 Termodynamik

For at to stoffer blandes spontant kræves det, at den fri Gibbs energi  $\leq 0$ . Gibbs energien beregnes ud fra dens sammenhæng med enthalpi (fordampningsvarme), entropi og temperatur [B5]. Den matematiske sammenhæng er givet i Ligning 3.

**Ligning 3. Definition af den termodynamiske sammenhæng mellem Gibbs energi, enthalpi, entropi og temperatur[B5].**

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \cdot \Delta S^M$$

hvor indeks M angiver at der er tale om en blanding (mixture)

og

G Gibbs energi

H Enthalpi

T Temperatur

S Entropi

Afhængig af om det er gas eller væsker som blandes gælder forskellige termodynamiske ligninger for bestemmelse af, om blandingen er ideel eller ikke-ideel. For blanding af to gasser gælder det, at kompressibilitetsfaktoren altid skal være lig med 1 for alle forhold, dvs. alle tryk, temperaturer og blandingsforhold, hvilket ses af Ligning 4.

**Ligning 4. Definition af kompressibilitetsfaktoren [B5].**

$$Z = \frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = \frac{P \cdot \underline{V}}{R \cdot T} = 1,$$

hvor

Z Kompressibilitetsfaktoren

P Tryk

V Volumen

$\underline{V}$  Molær volumen

n Mol mængde

R Gaskonstant

T Temperatur.

Hvis kompressibilitetsfaktoren ikke er lig med 1, er der tale om en ikke-ideel gas.

Ved blanding af væsker kan der opnås ideelle blandinger eller ikke-ideelle blandinger. For at en blanding er ideel skal følgende termodynamiske love gælde [B5], se Ligning 5.



**Ligning 5. Termodynamisk definition af en ideel blanding [B5].**

$$\Delta U_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = 0$$

hvor

U Systems indre energi

V Volumen.

Det betyder, at en ideel blanding skal være ideel ved alle temperaturer, tryk og blandingsforhold [B5], hvilket vil sige at Ligning 6 altid skal gælde.

**Ligning 6. Ligning til kontrolberegning af idealitet af væsker [B5]**

$$\underline{V}^{IM}(T, P, \underline{x}) = \sum x_i \underline{V}_i(T, P)$$

Idet der ikke må ske en energiændring af systemets indre energi, medfører det, at enthalpien er lig med nul [B5], se Ligning 7.

**Ligning 7. For ideelle blandinger gælder det at enthalpien er lig med nul [B5].**

$$\Delta H_{mix} = 0$$

Det som således tillader en ideel blanding at foregå er systemet entropi, som er større eller lig med nul [B5], se Ligning 8.

**Ligning 8. For ideelle blandinger gælder det, at entropien er større end eller lig med nul, fordi entropien er årsagen til den spontane blanding [B5].**

$$\Delta S_{mix} \geq 0$$

Det betyder i praksis, at det er umuligt at opnå en faseadskillelse af en ideel blanding, hvilket også stemmer overens med termodynamikkens anden hovedsætning. Dette gælder også for en ideal gas [B5].

## **C.2 Opløselighedsmodeller**

Forskellige modeller for opløselighedsparametre er blevet opstillet gennem tiden. Den første model blev opstillet af Hildebrand. Denne er angivet i Ligning 9.

**Ligning 9. Hildebrands model for opløselighed [B3].**

$$\delta = (CED) = (\Delta_v E / \underline{V})^{1/2}$$

hvor

$\delta$  Opløselighedsparametre

CED Cohesive Energy Density

$\Delta E_v$  Fordampningsentalpi

$V$  Molær volumen

Hildebrand antog, at opløsningsmidlets opløselighedsparameter er stærkere end opløsningens opløselighedsparametre. Senere forskning viste, at det også var nødvendigt at inkludere molekyleegenskaber i den matematiske beskrivelse af opløselighedsparametrene. Den første person som gjorde det var Praunsnitz. Praunsnitz opdelte CED leddet i to parametre, der beskrev spredning ( $d$ ) og et led som beskrev alle andre typer af kræfter ( $a$ ). Praunsnitz's model er angivet i Ligning 10.

**Ligning 10. Praunsnitz's model for opløselighedsparametre [B3].**

$$\delta = \left( \delta_d^2 + \delta_a^2 \right)^{1/2}$$

hvor

$\delta_d$  Spredningens bidrag til opløselighedsparameteret.

$\delta_a$  Andet bidrag til opløselighedsparameteret.

I denne model gælder det at  $\delta_d$  og  $\delta_a$  er korresponderende opløselighedsparametre. Senere optimering af modellen rettede de to parametre til hydrogenbindinger ( $h$ ) og polærbindinger ( $p$ ), og Praunsnitz's model blev således omskrevet til Ligning 11.

**Ligning 11. Videreudvikling af Praunsnitz's opløselighedsmodel [B3].**

$$\delta = \left( \delta_p^2 + \delta_h^2 \right)^{1/2}$$

hvor

$\delta_p$ : Polære interaktioners bidrag til opløselighedsparameteret.

$\delta_h$ : Hydrogenbindingers bidrag til opløselighedsparameteret.

### **C.2.1 Hansen opløselighedsmodel**

Grundprincippet i Charles Hansen's model er, at enkelte bindingstyper bidrager til fordampningsenergien (enthalpi). De tre bindingstyper som bidrager til enthalpien er ikke-polære interaktioner, dipol-dipol kræfter og hydrogenbindinger, hvorved Praunsnitz's model bliver omskrevet til Ligning 12.

**Ligning 12. Ligningen angiver, at fordampningsenthalpien er lig med summen af de enkelt bidrag fra de enkelte bindingstyper [B3].**

$$H = H_d + H_p + H_h$$

hvor

$H_d$ : Enthalpibidrag fra ikke polære interaktioner

$H_p$ : Enthalpibidrag fra dipol-dipol kræfter.

$H_h$ : Enthalpibidrag fra hydrogenbindinger

Ved at dividere Ligning 12 igennem med den molære volumen fås Hansen's Opløselighedsparametre, se Ligning 13.

**Ligning 13. Hansen's opløselighedsmodel med tre parametre [B3].**

$$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

hvor

$\delta_t$ : Totalparameteren.

$\delta_d$ : Londonbindingers bidrag til opløselighedsparameteret.

$\delta_p$ : Polære interaktioners bidrag til opløselighedsparameteret.

$\delta_h$ : Hydrogenbindingers bidrag til opløselighedsparameteret.

Idet totalparameteren ( $\delta_t$ ) kun giver et punkt i et tredimensionelt koordinat system tager denne ikke højde for interaktionsradius mellem polymer og solvent. For beregning af opløseligheden mellem solvent og polymer benyttes Relative Energy Density (RED) værdien, hvilken er givet i Ligning 14

**Ligning 14. Relative Energy Density (RED) [B3].**

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

$R_a$ : Afstand mellem centrum af interaktions radius mellem solvent og polymer.

$R_0$ : Centrum af det materiale som ønskes opløst.

$R_0$  værdien er givet som total parameteren i HSP, mens  $R_a$  værdien beregnes via Skaarups ligning, se Ligning 15.

**Ligning 15. Skaarup's ligning for beregning af interaktionsradius [B3].**

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2$$

For Ligning 14 gælder det, at solventet er i stand til at opløse/forene sig med polymeren for RED værdier  $< 1$ , mens  $RED > 1$  resulterer i ingen opløselighed/forenelighed.

### ***C.2.2 Temperaturafhængighed***

Grundet at HSP (Hansen opløselighedsparametre) bygger på termodynamikkens love, vil opløselighedsparameteret ændre sig som funktion af temperatur. For væsker gælder det, at opløseligheden stiger med stigende temperaturer. Grunden til det er, at de enkelte bindingsbidrag ( $\delta_i$ ) falder med stigende temperatur, se Ligning 16. Årsagen til dette er, at bindingerne nedbrydes, især hydrogenbindingerne nedbrydes hurtigere end de ikke polære og dipol-dipol bindinger [B3]. Til beregning af HSP som funktion af temperaturen kan Ligning 16 benyttes [B3].

Ligning 16. Matematisk modellering af temperaturafhængighed af de enkelte bindingsbidrag [B3].

$$\frac{d\delta_D}{dT} = -1,25 \cdot \alpha \cdot \delta_D$$

$$\frac{d\delta_P}{dT} = -0,5 \cdot \alpha \cdot \delta_P$$

$$\frac{d\delta_D}{dT} = -\delta_H \cdot (1,22 \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot \alpha)$$

$\alpha$ : Termisk ekspansion

Ved stigende temperatur sker der således en forøgelse af opløselighed, diffusion og gennemtrængelighed af de enkelte stoffer [B3].

### **C.3 Molekylestørrelse**

En anden faktor som har indflydelse på HSP er molekylestørrelsen, fordi den har indflydelse på egenskaber som opløselighed, gennemtrængelighed, diffusion og kemisk resistens. Årsagen til det er, at små molekyler er mere opløselige end store. Forsøg har vist, at det især er tilfældet, når krystallinske polymerer og faste stoffer skal opløses. Ligesom små molekyler er store molekyler overlegne, når opløselighed undersøges, gælder det, at de generelt er bedre solventer selvom molekylerne skulle have ens opløselighedsparametre. Grunden til det er, at små molekyler har lettere ved at trænge ind i materialer [[B3]].

Det er ikke kun molekylestørrelsen, der har indflydelse på opløselighed, gennemtrængelighed og diffusion. En anden faktor som har indflydelse er molekylernes form. Årsagen til det er, at lineære molekyler har lettere ved at gennemtrænge en overflade/et stof end sammenkrøllede molekyler [B3].

## Appendiks D - Limningsteori

Formålet med Appendiks D - Limningsteori er at give læseren en introduktion til teorien bag limning. Udover at give en introduktion går appendikset også i detaljer omkring nogle af de fysiske og kemiske faktorer, der har betydning for bindingsstyrken af en limning. Idet der ved design af limninger helst ikke skal opstå uønskede spændinger, er der en beskrivelse af hvilke spændinger, som kan forekomme i limninger, samt hvordan en limning designes optimalt.

### D.1 Limningsteori

Limningsteorien bygger grundlæggende på seks teorier: adsorption, kemiske bindinger, diffusion, elektrokemi, mekanisk interlocking og overfladespændingsteori. De seks kan sammenlægges til tre typer af limning/sammenfatning, som er fysisk adsorption, mekanisk interlocking og kemisk binding [A1]

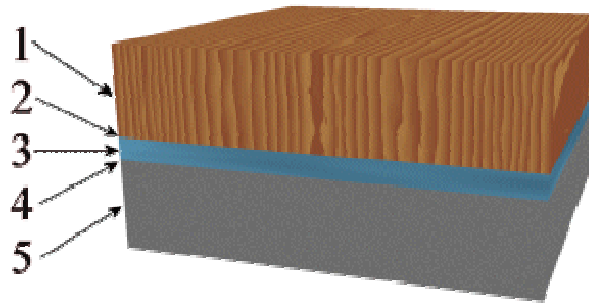
**Fysisk adsorption:** Den fysiske adsorption skal være til stede, hvis en limning skal være mulig. Den fysiske adsorption sker i forbindelse med befugtning af overfladen mellem limen og aluminium. Styrker af den fysiske adsorption afhænger af interfasen mellem limen og aluminium, jo større interfase des større styrke [A1]

**Mekanisk interlocking:** Er det ikke muligt at befugte aluminiumsoverfladen kan denne type sammensætning være den eneste måde. Mekanisk laves overfladen større fx ved ætsning, herved opstår der en tredimensionel overflade. Dette medfører, at limningen kommer til at virke i tre dimensioner, hvorved der opnås større styrke [A1]

**Kemisk binding:** Denne type limning er den stærkeste, idet der dannes kemiske bindinger mellem limen og limemnerne. Det er muligt ved at vælge en lim, som er stand til at reagere med f.eks. overfladen af rensat aluminium, hvorved der opnås bindinger mellem limens funktionelle grupper og aluminiumsoverfladen [A1].

En lim er en polymer, som benyttes til at lime to overflader sammen. I forbindelse med en limning, fremkommer der midlertidig fem lag, se Figur 2 [I2]. De fem lag benævnes:

1. Overflade af materiale nr. et
2. Interaktionsflade mellem materiale nr. et og limen
3. Limlag
4. Interaktionsflade mellem materiale nr. to og limen
5. Overflade af materiale nr. to



**Figur 2. Illustration af en limning mellem to flader (1 og 5). Overflade nr. 3 angiver positionen af limen, mens position 2 og 4 angiver positionen af interaktionslaget mellem lim og overflade [I2].**

Ved sammenlimning af to overflader, tilføres limen i våd tilstand, herefter sker der en af følgende tre processer:

**Tørring:** Her fordampes opløsningsmidlet fra limen, hvorved limen bliver tykkere.

**Afkøling:** Her tilføres limen i varm tilstand og størkner, når limen afkøler.

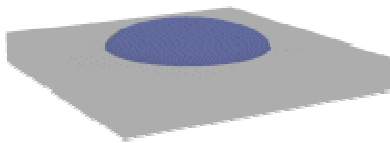
**Hærdning:** Her foregår en kemisk reaktion, hvor molekyle størrelsen øges. Årsagen hertil kan blandt andet være blanding af to komponenter, UV-lys og ændring af pH-værdien [I2].

Når der tales om limningsteori skal der gøres opmærksom på, at limning og fugning ikke er det samme, selvom de oftest nævnes i sammenhæng. Forskellen på de to ting er at:

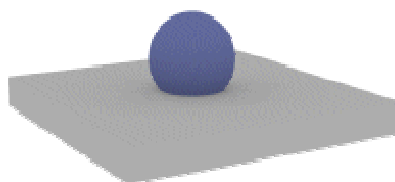
**Limning:** Er en substans, der er i stand til at sammenklæbe mindst to overflader [B4]

**Fugning:** Er en substans, som er i stand til at udfylde et hul mellem to overflader, og herved sammenklæbe de to overflade, så fugning virker som et beskyttende lag [B4]

I forbindelse med en limning skal der tages højde for, at limen er beregnet til det miljø, som denne skal eksistere under dvs., at limen skal være miljøresistent. Når limen påføres, skal den have egenskaber som en væske, så den er i stand til at befugte overfladen. For at der kan ske en befugtning af emnets overflade, kræver det, at kontaktvinklen mellem limdråben og emnets overflade er mindre end  $90^\circ$ . Se Figur 3 for eksempel på limning, og Figur 4 en situation for, hvor overfladespænding for limen er større end materialet, og kontaktvinklet er større  $90^\circ$  [I2].



**Figur 3. Eksempel på, at overfladespændingen af materialet (lysegrå flade) er mindre end limen (blå flade), ligeledes er kontaktvinklen mindre en  $90^\circ$ , hvilket resulterer i befugtning af overfladen [I2].**



**Figur 4. Eksempel på, at overfladespændingen af materialet (lysegrå flade) er større end limen (blå flade), ligeledes er kontaktvinklen større en  $90^\circ$ , hvilket ikke resulterer i en befugtning af overfladen [I2].**

I tilfældet, som er angivet i Figur 4, er det muligt at hæve materialets overfladespænding, så denne overstiger limens overfladespænding. Det kan gøres kemisk eller fysisk ved at behandle materialets overflade [I2], se Appendiks B - General overfladebehandling.

En sidste vigtig ting er, at limen skal have HSP værdier, som gør, at den er forenelig med de emner, hvorpå den skal hæftet, se Appendiks C - Hansens Solubility Parameters

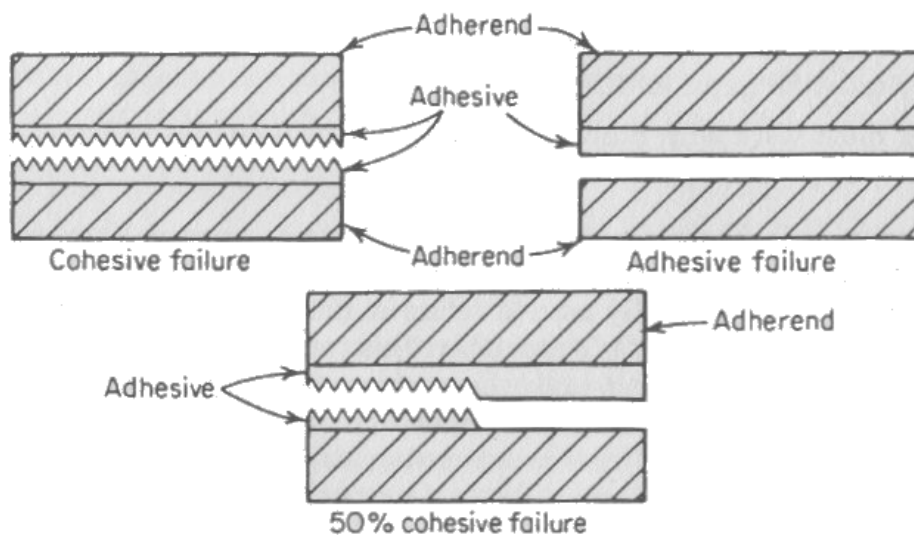
Når der skal vælges lim til at sammenføje emner, skal producenten af emnerne gøre op med sig selv, om producenten ønsker en limning, som er fleksibel, eller en limning der er stærk. En fleksibel limning vil bidrage til fleksibilitet i emnet. Ulempen her er, at limningen så oftest vil være det svageste led i det færdigproducerede emne. Ved valg af en stærk limning vil den oftest være stærkere end de emner, der sammenklæbes. Det betyder, at producenten ikke opnår fleksibilitet i det færdigproducerede emne. Generelt kan en lims fleksibilitet/styrke vurderes ud fra den kemiske opbygning, idet alifatiske grupper giver fleksibilitet, mens aromatiske grupper bidrager med styrke/stivhed.

I de tilfælde hvor en limning ikke holder, er der typisk tale om en af to fejl, se Figur 5

Den ene kan være, at limen ikke hæfter til overfladen af et emne. Grunden hertil kan være, at emnets overfladespænding er lavere end limens, hvorved der ikke opnås en

befugtning af emnet. Et andet problem kan være at limens HSP og materialet HSP ikke er forenelig.

En anden fejl er, hvis limningen flækker i selve limningen. Det er oftest et tegn på, at de intermolekylære kræfter i limen svigter. Disse udgøres hovedsagelig af van der Waals kræfter (sekundære bindinger). Eksempler på de to typer fejltyper kan ses i Figur 5



Figur 5. Eksempel på to typer vedhæftningsfejl [B4].

### D.1.1 Bindinger

Under en limningsproces opstår to typer kræfter: adhesive and cohesive, hvilke er resultater af sammentrækningskræfterne mellem positive og negative atomer eller molekyler. Herved dannes de primære og sekundære kræfter. De primære kræfter udgøres af covalente bindinger, hvor atomer deles om elektroner, mens de sekundære bindinger udgøres af hydrogenbinder, van der Waals kræfter, ion bindinger, og london kræfter.

I en limning har de forskellige kræfter forskellige funktioner. Van der Waals kræfter giver fysisk adsorption, hvorved der opnås en befugtning af emnets overflade med limen. Hydrogen bindinger bedrager med stærke polærer binder i interaktionsområdet mellem lim og emne, hvorved limningen opnår sin styrke. Covalente bindinger og ion bindinger bidrager til den kemiske adsorption [B4]

Når et limet emne trækkes fra hinanden således, at det er de cohesive bindingskræfter der svigter, dvs., at det er limningen der svigter, så opstår der to nye overflader. Ved at antage, at årsagen til limningsfejlen er cohesive kræfter, og at begge materialedele er af den samme sammensætning så gælder Ligning 17 [B4].

**Ligning 17. Sammenhæng mellem arbejde og overfladespænding i en cohesive limning [B4].**

$$W_C = 2\gamma$$

hvor



$W_C$  er Cohesive arbejde  
 $\gamma$  overfladespænding

Ved samtidig at forestille sig et emne, hvor limen har sluppet overfladen, er det muligt at beregne bindingsenergien mellem lim og overflade. Bindingsenergien er i det tilfælde summen af overfladespændinger af emnet og limen, minus vekselvirkninger mellem disse, se Ligning 18.

**Ligning 18. Dupre's ligning for arbejdsenergien mellem en lim og overflade [B4].**

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Hvor

$\gamma_{LV}$  Overfladespænding for vekselvirkninger mellem væske og gas fasen.

$\gamma_{SV}$  Overfladespænding for vekselvirkninger mellem fast stof og gas fasen.

$\gamma_{SL}$  Overfladespænding for vekselvirkninger mellem fast stof og væske fasen.

Ligning 18 er Dupre's ligning og kan også skrives på formen, se Ligning 19.

**Ligning 19. Dupre's ligning for arbejdsenergien mellem en lim og overflade [B4].**

$$W_A = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Ved at kombinere Young's ligning (Ligning 1) med Dupre's ligning (Ligning 17), fås

**Ligning 20. Young-Dupre ligning for sammenhæng mellem arbejde, overfladespænding og kontaktvinkel [B4].**

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta)$$

Ligning 21 giver mulighed for at finde den matematiske sammenhæng mellem det termodynamiske parameter ( $W_A / W_C$ ), kontakt vinklen og overfladespændingen  $\gamma_{LV}$ . I tilfælde af en perfekt befugtning af overfladen vil  $\theta$  være lig med 0 og Ligning 20 giver Ligning 21.

**Ligning 21. Sammenhæng mellem adheisen arbejde og cohesive arbejde i en limning [B4].**

$$W_A = 2\gamma_{LV} = W_C$$

For at der kan ske en befugtning af en overflade, kræver det som beskrevet, at overfladespændingen af aluminium er højere end den af limen. En fysisk forklaring på det er at overfladespændingen mellem aluminium og luft skal være højere end summen af limens overfladespænding mellem limen og aluminiumspladen, samt overfladespændingen mellem limen og luft, se Ligning 22.

**Ligning 22.** Fysisk forklaring på, hvornår befugtning af en overflade sker spontant [B4].

$$\gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$$

## ***D.2 Stress typer i limninger***

Når limstyrken testes, er det vigtigt at holde sig for øje, at der findes flere forskellige kræfter, som virker på en limning. Disse er:

- Trækspænding
- Forskydningsspænding
- Kløvning
- Peeling

**Trækspænding** kræftpåvirkning er, når kræfterne virker vinkelret på limningen samtidig med, at de er fordelt over hele limningsfladen. Hvis en limning udelukkende indeholder tensile stress vil hjørnerne være de mest udsatte steder. I tilfælde af en revne i en af limens hjørner, vil revnen øjeblikkelig brede sig gennem hele limningen, der herved vil svigte [B4].

**Forskydningsspænding** kræftpåvirkning er, når to flader med overlap trækkes i hver sin retning. Under forskydningsspænding vil der være størst kræftpåvirkning ved hver ende af overlappningen, hvorimod der vil være en betydelig mindre kræftpåvirkning i centrum af overlappningen [B4].

**Kløvning og Peeling.** Kløvning er defineret ved at det ene limemne prøver at brække limningen op. Til forskel for kløvning er peeling defineret ved, at det ene eller begge limemner er fleksible. Grundet fleksibiliteten er der mulighed for en større flækkevinkel ved peeling end kløvning [B4].

Kløvning og peeling er det mest belastende for limninger, grundet at al kræftpåvirkningen udgår fra den ene ende af limningen, og derfor udgår fra et meget lille område i forhold til det totale. Det betyder, at spændingerne i limningen flader er eksponentiel i forhold til kløvningens/peelingens udgangspunkt [B4].

For at undgå kløvning og peeling i en limning skal limfladerne helst være parallelle med hinanden [B4].

### ***D.2.1 Design af en limning***

Inden en limning designes skal det vurderes om en limning er der bedste samlingsmetode, idet en limning både har fordele og ulemper

#### **Fordele ved limning**

En fordel ved limning frem for andre samlinger er, at det er muligt at samle forskellige typer materialer f.eks. plast og metal. I modsætning til en samling via skruer eller nitter overføres kraftpåvirkningen igennem hele limning, hvorimod kraftpåvirkningen ved skruer og nitter overføres igennem samleelementet. Er limningen udført korrekt indeholder den ingen indre spændinger. Ved en svejsning overføres kraftpåvirkningen uregelmæssig pga. svejsezonen. Andre fordele ved limning er, at limen virker svingningsdæmpende samt virke hæmmende på revne udbredelse. Modsat sammensætning med skruer og nitter er en limsamling vandtæt, hvis den rigtige type lim benyttes. Afhængig af hvilken type lim der benyttes opnås der forskellige egenskaber såsom forebyggelse af galvanisk tæring, hvis der benyttes elektrisk ledende lime eller isolerende lime [B6].

Ved at benytte en limning frem for andre samlingstyper, er det oftest muligt at opnå en vægtbesparelse op til 20 % i maskinkonstruktioner [B6].

### **Ulemper ved limning**

Grundet at lime typisk er organiske stoffer eller polymerer, skal der tages højde for, at lime nedbrydes / ændres af opløsningsmidler, ultravioler lys, temperature mekanisk slid samt lokale høje trækspændinger [B6].

I modsætningen til samlinger med skruer er det oftest svært at adskille en limning igen, hvilket kan være et problem i forbindelse med reparationer eller genbrug af materialer. Ved limning af forskellige materialer skal det hold for øje, at samfundet stiller krav om at materialerne skal separeres, når produktet levetid er forbi. Ligeledes er det svært at forudsige en limnings levetid, grundet at levetiden afhænger af miljø og stresspåvirkninger [B6].

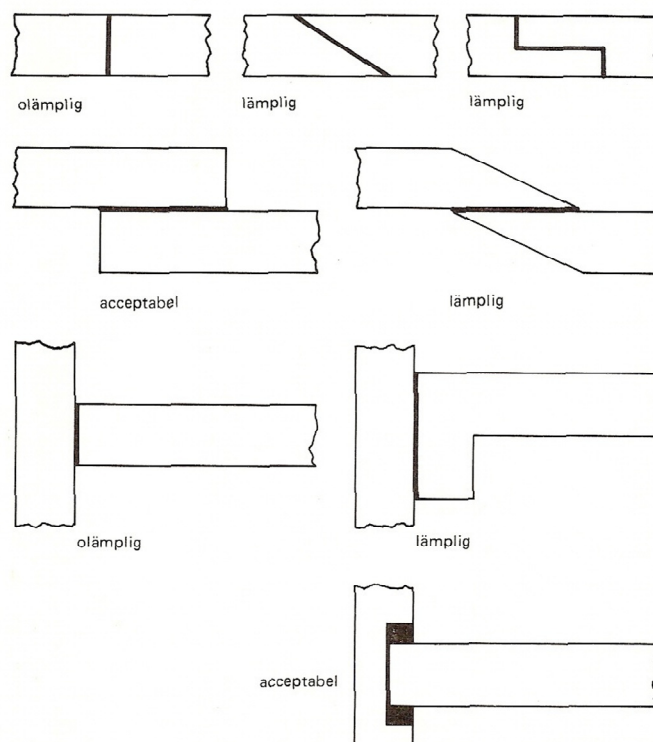
I modsætning til sammenføjning via skruer og nitter er det sværere, at beregne styrken af en limning, grundet styrken afhænger af limens holdbarhed, opbevaring, temperatur, påførings metode samt limemner. Ved flerkomponent lime skal der yderligere tages højde for, at komponenterne ikke kan være optimalt blandet inden brug [B6].

### **D.2.1.1 Design**

En korrekt designet limning kræver, at limningen har parallelt grundflade og aksial belastning. Grunden hertil er, at en limning bedst kan klare forskydningsspænding, mens den ikke er god til at klare trækspænding eller peeling [B4].

Når en limning designes skal der tages højde for, at limen kan påføres, samt at limemnerne skal holdes sammen indtil limningerne har opnået en vis styrke. Der skal ligeledes tages højde for, hvilke materialer som skal limes sammen, hvordan limemnerne er behandlet, hvor stærk limningen skal være, samt hvilken limtype, som skal anvendes [P1].

Figur 6 giver eksempler på gode og dårligere belastninger i limninger,



Figur 6. Eksempler på gode og dårlige limninger [P1].

Grunden til at de fleste limninger i Figur 6 ikke optimale er, at kræftpåvirkninger kun sker i én retning.

Det er ikke kun belastningsspændinger i limningen, der har betydning for styrken af limningen. En god limning afhænger af mange variabler, dog anses de følgende fire for at have størst betydningen [B4]:

- Limens materielle egenskaber
- Limningens tykkelse
- Interaktionszone
- Adherend egenskaber

**Limens materielle egenskaber** afhænger af de reologiske egenskaber af limen. En stærk lim med et højt indhold af aromatiske grupper, vil være stærkere end en lim med alifatiske grupper, idet dens gennemsnitlige stressfordeling gennem limningen er lavere end ved den alifatiske. Den elastiske limning vil have en lavere maksimal stresspåvirkning i et enkelt punkt, men til gengæld have en højere gennemsnitlig stresspåvirkningen igennem hele limningen. Grundet at den elastiske lim har en lavere stress spænding i et enkelt punkt, egner limen sig bedre til samlinger, hvor kløvning/peeling ikke kan undgås. Er der derimod være trækspændinger og forskydnings-spændinger i sammenføjnningen, vil det være en fordel at benytte en stærk lim, der er bygget op af alifatiske grupper [B4].

Er der risiko for revnedannelse i limningsemnerne pga. sprøde emner, er det en fordel at benytte en fleksibel lim, idet fleksibiliteten i limningen vil absorbere revnedannelsen og derved stoppe den. Generelt er det en fordel at benytte en elastisk lim, hvor der ikke er

en ensartet stressbelastning over hele limningen, hvilket er årsagen til, at fleksible lime anbefales til limning af plastic og elastiske overflade. Årsagen hertil er at plastiske og elastiske overflader oftest fører til kløvning eller peeling [B4].

En ulempe ved de fleksible lime er, at de ikke kan klare høje temperaturer, grundet at de ikke indeholder et højt antal af tværgående bindinger ligesom hærdeplast lime [B4].

**Lim højde** afhænger af limens homogenitet, idet en limning helst skal være så tynd som muligt, og helst ikke højere end en limbinding. Da det i praksis ikke er muligt at designe en limning, der kun er en binding høj, stræbes der efter at opnå en limning på 0,002-0,008 in (0,0508-0,2032 cm). Oftest er det anbefalet at opnå en limningshøjde på 0,005 in (0,127 cm). Ved højere limninger opstår der problemer med limen i hjørnerne, da det kan være svært at opretholde aksialt kræftpåvirkning [B4].

Hvis konsistensen af limen forhindrer, at der kan opnås en tykkelse på ca. 0,005 in, kan dette afhjælpes ved at

- Ændre på viskositeten af limen.
- Ligge tryk på limningen under hærkning

En anden ulempe ved en for høj limning er, at lime generelt er designet til at hærde i en tynd sektion. Det kan derfor ske at højere limninger ophælder anderledes, og at der herved dannes uregelmæssige spændinger i limningen [B4].

**Interaktions zone** er den zone, hvor limen immigrerer ind i limningsemnet og danner kemiske bindinger med emnet. Undersøgelser har vist, at interaktionszonens overlap er proportional med limningen styrke, dog er der ikke lineær sammenhæng [B4].

## Appendiks E - Statistik Teori

Formålet med dette appendiks er at beskrive den statistiske teori, der er brugt til at beregne konfidensintervaller, Bartlett's test og opstillede hypotese test.

### E.1.1 Konfidensinterval

Hvis gennemsnittet ( $\bar{X}$ ) og spredningen ( $s$ ) er givet af en mængde kan  $(1-\alpha) \cdot 100\%$  konfidensintervallet for en ukendt prøve ( $\mu$ ) beregnes ud fra Ligning 23

**Ligning 23. Formel til beregning af konfideensinterval hvor gennemsnittet og spredning er kendt [B7].**

$$\bar{x} - t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad [\text{B7}]$$

I Ligning 23 angiver værdien  $t_{\alpha/2}$ , hvor stor en mængde som falder ude for t fordelingen,

### E.1.2 Bartlett's test

Bartlett's test udføres ved at beregne variansen ( $s_1^2, s_2^2, \dots, s_k^2$ ) af de forskellige prøver fra en mængde ( $n_1, n_2, \dots, n_k$ ) dvs.

$$\sum_{i=1}^k n_i = N \quad [\text{B7}]$$

Ved at kombinere prøverne og deres spredning opnås et fælles estimat [B7],

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) \cdot s_i^2}{N - k} \quad [\text{B7}]$$

Hvilket kan omskrives til variablen  $b$  i Bartlett's test, se Ligning 24

**Ligning 24.  $b$  værdien i Bartlett's test [B7].**

$$b = \frac{\left[ (s_1^2)^{n_1-1} \cdot (s_2^2)^{n_2-1} \cdot \dots \cdot (s_k^2)^{n_k-1} \right]^{1/(N-k)}}{s_p^2}$$

For Bartlett's testen gælder det, at der ikke optræder varians homogenitet vis  $b < b(\alpha; n)$ .

### E.1.3 Ensidet varians analyse

Teorien bag hypotese test

$$H_0 : \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_k = 0$$
$$H_1 : \text{En eller flere } \alpha_i \neq 0 \quad [\text{B7}]$$

er, at enhver måling kan skrives på formen

$$y_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij} \quad [\text{B7}]$$

I ligningen angiver indeks i prøve nummer, mens indeks j angiver observationen. Ledet  $\varepsilon_{ij}$  repræsenterer usikkerheden ved målingen. Ved at erstatte ledet  $\mu_i$  med  $\mu + \alpha_i$  opnås følgende ligning

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad [\text{B7}]$$

Hvor  $\mu$  er gennemsnittet af alle  $\mu_i$  dvs

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^k \mu_i}{k} \quad [\text{B7}]$$

Mens  $\alpha_i$  er effekten af den i'te behandling.

## Appendiks F - Infrarød Teori

Infrarød (IR) absorption virker ved, at et infrarødapparat udsender to lysstråler med en bølgelængde på  $10^{-6}$ - $10^{-3}$ . Den ene stråle er en reference stråle som aflæses af apparatets detektor, mens den anden stråle passerer en prøve inden strålen aflæses af detektoren. Herefter måler detektoren forskellen i to strålers energiniveauer ved at subtrahere den lysstråle som har passeret prøven fra referencestrålen. Det medfører, at der fremkommer et spektrum, hvor transmissionen plottes mod bølgelængden. Årsagen til forskellen i de to lysstrålers transmission er, at forskellige atomer absorberer energi ved forskellige bølgelængder. Det betyder at forskellige molekyler og funktionelle grupper absorbere lys ved den bølgelængde, som har samme energiniveau som dem selv. I praksis betyder det, at molekylerne begynder at vibrere, når de absorberer energi ved en bestemt bølgelængde, herved kan IR benyttes til at bestemme funktionelle gruppe i stoffer. Grunden til de forøgede vibrationer/svingninger er, at energiniveauet for lyset matcher molekylernes naturlige vibrationer/svingninger. Det medfører, at der sker en energioverførelse fra lyset til molekylet, hvorved der sker en amplitudeændring [B8].

### F.1 Vibrationstyper

I et molekyle har atomerne ikke en fast position pga. vibrationer. Vibrationer kan inddeles i to hovedgrupper, kaldet opstramning (stretching) og bøjning (bending). Ved opstramning sker der en ændring af afstanden mellem to atomer, mens der ved bøjning sker en ændring af vinklen mellem to atomer. Bøjning kan inddeles i scissoring, rocking, wagging and twisting. For at disse bøjninger kan fremkomme kræver det, at molekylet består af mindst tre atomer. Yderligere kan der forekomme flere typer vibrationer på én gang, hvis de forskellige bøjninger udgår fra samme atom [B8].

#### Teori omkring opstramning (stretching)

Teoretisk set kan opstramning beskrives som to masser, som er forbundet med en fjeder. Påvirkning af den ene masse i fjederretningen vil medføre vibrationer kaldet harmoniske bevægelser. Ved at antage at den ene masse ( $m_1$ ) sidder fast og den anden masse ( $m_2$ ) kun er forbundet med fjederen uden anden påvirkning, og antage at  $m_2$  er i den ligevægt tilstand i forhold til  $m_1$ , samt at systemet ikke påvirkes af udefrakommende kræfter, så gælder Hooke's lov, se Ligning 25 [B8].

**Ligning 25. Hooke's lov [B8].**

$$F = -k \cdot y$$

hvor

F Retablering kraft

k Kræft konstant (Afhænger af fjeder stivhed)

y ligevægtsposition for  $m_1$  og  $m_2$

Minustegnet indikerer, at der er tale om en retableringskraft. Når systemet er i ligevægt, vil den potentielle energi være nul. Når der forekommer bevægelse i systemet, komprimering eller strækning, vil den potentielle energi være identisk med den mængde arbejde som er krævet for at flytte  $m_2$ . Ved at antage at  $m_2$  er flyttet fra position  $y$  til  $y +$



dy vil arbejdet og herved ændringen i den potentielle energi (E) være givet ved kraft (F) gange længde (dy). Herved fremkommer Ligning 26 [B8].

**Ligning 26. Energi ændring som funktion af kraft og afstand [B8].**

$$dE = -F \cdot dy$$

Ved at kombinere Ligning 25 og Ligning 26 fås Ligning 27

**Ligning 27. afstand [B8].**

$$dE = k \cdot y \cdot dy$$

Ved integration af Ligning 27 mellem ligevægt position  $y=0$  og  $y$  fås Ligning 28

**Ligning 28. afstand [B8].**

$$\int_0^E dE = k \cdot \int_0^y y \cdot dy$$

$$E = \frac{1}{2} \cdot k \cdot y^2$$

Idet Ligning 28 er et andenordenspolynomium fremkommer enten minimum eller maksimum. Maksimum fremkommer hvis  $m_2$  bliver strækket eller sammenpresset til maksimum amplitude, mens minimum fremkommer ved ligevægtstilstand.

Bevægelse som funktion af tid, vibrationfrekvens, kan beskrives via Newtons anden lov, se Ligning 29 [B8].

**Ligning 29. Newtons anden lov afstand [B8].**

$$F = m \cdot a$$

hvor

F Kraft

m masse

a acceleration

Da det fra fysikken gælder, at acceleration er den anden afledte af stregning fremkommer Ligning 30 [B8].

**Ligning 30. Acceleration som funktion af afstand [B8].**

$$a = \frac{d^2 y}{dt^2}$$

hvor

a acceleration

y distance

t tid

Ved at substituere ligning Ligning 29 og Ligning 30 ind i Ligning 25 (Hooke's lov) fås Ligning 31

**Ligning 31. Modifieret Hooke's lov afstand [B8].**

$$m \cdot \frac{d^2 y}{dt^2} = -k \cdot y$$

Ved at løse denne anden ordens differentiel ligning fås en løsning, se Ligning 32.

**Ligning 32. En løsning til Ligning 31 [B8].**

$$y = A \cdot \sin\left(\sqrt{\frac{k}{m}} \cdot t\right)$$

A: amplitude af vibration, som er identisk med den maksimale værdi af y. Ved omskrivning af Ligning 32 fås Ligning 33.

**Ligning 33. Omskrivning af Ligning 32 afstand [B8].**

$$y = A \cdot \sin(2\pi vt)$$

Ved at sætte  $y=y$  i Ligning 32 og Ligning 33 fås Ligning 34.

**Ligning 34. Sammen skrivning af Ligning 32 og Ligning 33 afstand [B8].**

$$\sqrt{\frac{k}{m}} \cdot t = 2\pi vt$$

Ved omskrivning af Ligning 34 fås Ligning 35.

**Ligning 35. Naturlig frekvens af en oscillator afstand [B8].**

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$v_m$  = naturlig frekvens af oscillator

$v_m$  er uafhængig af kraft konstanten fra fjederen, vægten af massen m, energien indbygget i systemet. Ved en energi ændring af systemet vil det således kun være Amplituden (A) som ændres i form af vibrationer [B8].

Ved at lave en omskrivning af massen (m) fra Ligning 35, kan denne udtrykkes som funktion af to masser,  $m_1$  og  $m_2$ . Det sker ved at erstatte massen (m) med den reducerede masse ( $\mu$ ), som beregnes via Ligning 36 [B8].

**Ligning 36. Beregning af den reducerede masse afstand [B8].**

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$\mu$ : reduceret masse

Ved at indsætte Ligning 36 i Ligning 35 fås

**Ligning 37. Naturlig frekvens af en oscillator som funktion af den reducerede masse afstand [B8].**

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

I Ligning 37 er kraftkonstanten (k) nu et udtryk for stivheden af den kemiske binding mellem to atomer. Problemet ved Ligning 37 er, at den ikke beskriver forholdet mellem energi og vibrationer. For at opnå den funktion er det nødvendigt at opstille en bølgefunktion. Ved omskrivning af bølgefunktionen, kan denne udtrykkes som potentiel energi se Ligning 38 [B8].

**Ligning 38. Potentiel energi udtrykt via bølgefunktionen afstand [B8].**

$$E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

v: vibrationskvantenummeret

Ved Ligning 38 skal det huskes, at ligningen kun kan tage positive integraler og nul. Årsagen hertil er, at den potentielle energi kun kan have positive værdier som funktion af vibrationerne. I Ligning 38 kan leddet  $\left( \sqrt{k/\mu} \right) / 2\pi$  erstattes ved hjælp af Ligning 37 og Ligning 38 herved fås Ligning 39 [B8].

**Ligning 39. Udtryk for potentiel energi afstand [B8].**

$$E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \nu_m$$

$\nu_m$ : Vibrations frekvens af den mekaniske frekvens.

Det antages nu, at den energiændring som fremkommer som følge af vibrationer sker via stråling. Det forudsætter, at strålingens frekvens matcher frekvensen af svingningerne imellem to atomer. Ved at erstatte energien E med  $\Delta E$  og benytte Niels Bohrs atommodel om at atomer kun kan afgive og optage energier ved bestemte frekvenser dvs.  $\nu$  kan kun antage hele numre. Herved kan Ligning 38 og Ligning 39 omskrives til Ligning 40 [B8].

**Ligning 40. Energiændring som funktion af frekvens afstand [B8].**

$$\Delta E = h \cdot \nu_m = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

h: Plancks konstant

Ved stuetemperatur er flertallet af molekyler i deres grundstadige dvs.  $\nu=0$  Ligning 39 bliver herved til Ligning 41

**Ligning 41. Formel for energi grundstadiet for et atom afstand [B8].**

$$E_0 = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu$$

$E_0$ : energi i grundstadiet.

Ved at tilføje energi så første energiniveau opnås kan Ligning 41 omskrives til Ligning 42.

**Ligning 42. Formel for første energistadie for et atom afstand [B8].**

$$E_1 = \frac{3}{2} \cdot h \cdot \nu$$

hvor

$E_1$ : er første energistadie

Vha. Ligning 41 og Ligning 42 kan det beregnes hvor meget energi strålingen udsender, se Ligning 43.

**Ligning 43. Energiforskel mellem grundstadiet og første exciteret energistadie afstand [B8].**

$$\left( \frac{3}{2} \cdot h \cdot \nu_m - \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu_m \right) = h \cdot \nu_m$$

I Ligning 43 er frekvensen af stråling  $\nu$  identisk med frekvensen i den mekaniske model ( $\nu_m$ ), hvorved Ligning 44 fremkommer.

**Ligning 44. afstand [B8].**

$$E_{\text{stråling}} = h \cdot \nu = \Delta E = h \cdot \nu_m = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\Updownarrow$

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Ved at udtrykke strålingen som funktion af bølgelængde kan Ligning 44 omskrives til

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

hvor

$\sigma$ : bølgelængden af absorberede peak [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$k$ : kraftkonstant af den kemiske binding mellem to atomer [dynes/cm]

$c$ : lysets hastighed [cm/s]

$m_1$  og  $m_2$ : massen af de to atomer, hvor der sker en absorption.

Beregning har vist at  $k$  typisk har værdier mellem  $3 \times 10^5$  og  $8 \times 10^8$  dynes/cm for enkeltbindinger, med et gennemsnit på  $5 \times 10^8$ . Værdierne for dobbel- og triplebindinger ligger typisk to/tre gange denne gennemsnitsværdi [B8].

## Appendiks G - Atomic Force Mikroskopi

Følgende appendiks giver informationer omkring teorien bag Atomic Force Mikroskopi (AFM).

### G.1 Teori

AFM analyse benyttes til overfladeanalyser, og tilhører gruppen af scanning probe microscopy. Ved hjælp af AFM analyse er det muligt at opnå informationer omkring topografi, klæbeevne, mekaniske og andre egenskaber i målestoksforhold mikrometer til nanometer [A2].

#### Instrument

Et AFM apparat består af en sensor med en bjælke og en skarp nål. Ved scanning fokuseres en laserstråle på bjælkeen, der registrer tiltræknings- og frastødningskræfterne mellem overfladen og nålen. Laserstrålen sender herefter informationer videre til en detektor, som tegner et billede af overfladen. Selve bjælken er opdelt i fire områder, der er mærket A, B, C samt D, hvor der altid scannes to områder af gangen dvs. AB eller AC. Grunden til at der scannes to områder af gangen er for at opdage afledning, oscillation og spændinger i bjælken. Ved scanning bevæges nålen med konstant hastighed i horisontal, mens AFM apparatet sørger for, at nålen ikke kan bevæge sig i vertikal retning [A2].

Ved AFM scanning kan der benyttes to forskellige scanningsmetoder: contact mode og tapping mode. Scanningsmetoderne er kendt som "constant force modes". Forskellen mellem de to metoder er, at scanningsamplituden bliver reduceret under tapping mode. Ved contact mode bliver amplituden hævet og sænket i forhold til feedback fra bjælkeens set punkt. Ved tapping mode er amplituden reduceret ved at bevæge prøven op og ned i forhold til sidste amplitude. Billeder fra AFM scan plotter z-aksen som funktion af x og y dvs.  $z(x,y)$  [A2].

#### Contact mode

Før en prøve scannes med contact mode, skal der tages højde for den kraft, som nålen påvirker overfladen med, grundet at der ikke opnås nogen informationer, når nålen deformerer overfladen. Samtidig skal den anvendte kraft også være høj nok til, at nålen kan mærke forskelle i overfladestrukturen. Af de grunde skal det vides hvor stor kraftpåvirkning der må benyttes ved de forskellige overflader. Normalt benyttes en kraftpåvirkning på 10-100 nN. En metode til at reducere kraftpåvirkningen fra nålen er, ved at benytte et andet materiale til fremstilling af nålen samt ændre nålens udformning. Normalt er nålen fremstillet af Si og  $\text{Si}_3\text{N}_4$  med en triangulær udformning med en højde på 100-450 nN og en tykkelse på 1-4  $\mu\text{m}$ . En anden metode til sænkning af kraftpåvirkningen er at nedsænke prøven i væske (fx vand eller alkohol) under scanning, da det vil mindske kapilærkræfterne [A2].

Ved at benytte bjælkeens afstand fra dens setpoint er det muligt at optegne en force-versus-distance kurve, også benævnt force-kurve. En force-kurve tegnes ved at måle afstanden fra bjælkeens setpoint til dens vertikale position. En sådan kurve giver mulighed for at justere tip-to-sample kraftpåvirkningen samt informerer om bjælkeens

fjederkraft. Ligeledes er det muligt at opnå informationer om klæbeevnen mellem prøven og nålen. En kvantitativ metode til at måle klæbeevnen mellem prøven og nålen er ved at måle den kraft, det kræver at hive nålen ud af prøveoverfladen [A2].

### **Tapping mode**

Formålet med at udvikle tapping mode var at undgå den beskadigelse af bløde materialer, der sker under scanning med contact mode. Grunden til at contact mode beskadiger bløde materialer såsom polymere og biologiske materiale er den høje tip-to-sample og lateral kraftpåvirkning. Under scanning med tapping mode er der kun kortvarig kontakt mellem prøven og nålen, hvilken reducerer den ikke elastiske deformation af materialet. Når der scannes med tapping mode foregår der en reduktion af amplituden, hvilket er gjort ved at ændre cantivelerens setpoint [A2].

Når der scannes med tapping mode, er det ikke muligt at optegne et højdebillede pga. tip-to-sample kraftpåvirkningen ændres under scanningen. Tapping mode giver mulighed for at optegne fasebilleder, der giver informationer om morfologi og nanostrukturer. Ligeledes er det muligt at analysere mekaniske egenskaber af overfladen. Det giver informationer omkring overfladens homogenitet, hvilket kan bruges til at forudsige dannelsen af revner [A2].